No. 7750

DEPARTMENT OF

545 C56

LIBRARY OF

University of Illinois,

CHAMPAIGN, ILLINOIS.

Books are not to be taken from the Library Room.

43.2

QUANTITATIVE

CHEMISCHE ANALYSE

DURCH

ELECTROLYSE.

QUANTITATIVE

CHEMISCHE ANALYSE

DURCH

ELECTROLYSE.

NACH EIGENEN METHODEN

VON

Dr. ALEXANDER CLASSEN,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGLICHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU AACHEN UND VORSTAND DES UNORGANISCHEN LABORATORIUMS.

ZWEITE GÄNZLICH UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 41 HOLZSCHNITTEN UND 1 LITHOGRAPHIRTEN TAFEL.

BERLIN.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER.

1886.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Ausgabe dieses Buches habe ich mich unausgesetzt mit experimentellen Arbeiten beschäftigt, welche die weitere Ausbildung der quantitativen Analyse durch Electrolyse als eine selbständige bezweckten. Diese neue Art der Analyse dürfte nunmehr in ihren wesentlichen Theilen als abgeschlossen gelten.

Der Hauptvorzug der quantitativen Electrolyse besteht, neben grösster Einfachheit, unzweifelhaft darin, dass der electrische Strom die Arbeit des Analytikers übernimmt, so dass letzterer freie Zeit gewinnt, um andere Arbeiten ausführen zu können.

Bei richtiger Befolgung der Methoden erzielen, wie mich jahrelange Erfahrungen überzeugt haben, selbst wenig geübte Analytiker Resultate, welche gewandte Chemiker nach dem bisherigen Verfahren der Gewichtsanalyse zu erreichen schwer im Stande sein dürften.

Da man nunmehr auch mit Leichtigkeit eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Bestimmungen in kürzester

7750

Frist gleichzeitig ausführen kann, was bisher nach keinem Verfahren möglich war, so darf ich die Hoffnung hegen, dass die Analyse auf electrolytischem Wege sich in wissenschaftlichen und technischen Laboratorien immer mehr einbürgern wird.

Aachen, im September 1885.

A. Classen.

Inhalt.

Einleitung.

Seite

Galvanische Batterien 7
Element von Leclanché 8
Element von Meidinger 9
Element von Daniell 10
Element von Grove 11
Element von Bunsen 12
Thermoelectrische Säulen 14
Thermosäule von Clamond 14
Thermosäule von Noë 17
Electrische Maschinen 19
Laboratoriums-Einrichtung für electrolytische Zwecke 22
Apparate zur Reduction von Stromstärken, Widerstände 33
Die Messung der Stromstärke 39
Die Ausführung der Analyse 44

Erste Abtheilung.

Gewichtsbestimmung der Metalle.

Bestimmung von Eisen 55
„ „ Kobalt 57
„ „ Nickel 58
„ „ Zink 59
„ „ Mangan 60
„ „ Aluminium, Chrom, Uran, Beryllium 61
„ „ Kupfer 62
„ „ Wismuth 64
„ „ Cadmium 65
„ „ Blei 66
„ „ Thallium 67

Seite

Bestimmung von Silber 68
„ „ Quecksilber 69
„ „ Platin 69
„ „ Palladium 70
„ „ Gold 70
„ „ Antimon 70
„ „ Zinn 74
„ „ Arsen 75
„ „ Kalium, Ammoniak (Stickstoff) 76

Trennung der Metalle.

Eisen und Kobalt 77
Eisen und Nickel 78
Eisen und Zink 78
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Aluminium 79
Eisen von Mangan 81
Nickel von Mangan 83
Kobalt, Zink von Mangan 84
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan und Aluminium 84
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom 84
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom und Aluminium 85
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan, Chrom und Aluminium . 85
Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Uran 86
Mangan von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Alkalien . 87
Eisen von Beryllium 87
Eisen von Beryllium und Aluminium 88
Eisen von Zirkon 88
Eisen von Vanadin 88
Eisen von Mangan und Phosphorsäure 88
Eisen von Mangan, Aluminium und Phosphorsäure 89
Eisen von Mangan und Schwefelsäure 90
Kupfer von Wismuth 90
Kupfer von Cadmium 91
Kupfer von Blei 91
Kupfer von Silber 91
Kupfer von Antimon und Arsen 92
Kupfer von Zinn 92
Kupfer von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chrom, Aluminium und Phosphorsäure 93
Kupfer von Baryum, Strontium, Calcium, Kalium, Natrium und Lithium 93

Seite
Blei von Cadmium 93
Blei von Wismuth 94
Blei von Silber 94
Blei von Quecksilber 94
Blei von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Chrom und Aluminium . . 94
Cadmium von Zink 94
Cadmium und Wismuth von Mangan, Chrom und Aluminium . . 95
Quecksilber von Silber 95
Quecksilber von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chrom und Aluminium 96
Antimon von Zinn 96
Antimon von Arsen 99
Antimon, Arsen und Zinn 100
Zinn von Phosphorsäure 103
Platin von Iridium 103
Kalium von Natrium 103
Natrium und Ammoniak 104

Zweite Abtheilung.

Legirung von Kupfer und Zink (Blei, Eisen) 105
„ „ Kupfer und Silber (Silbermünzen) 107
„ „ Zinn und Blei (Schnellloth) 107
„ „ Blei und Wismuth 108
„ „ Blei und Zink 108
„ „ Wismuth und Kupfer 108
„ „ Kupfer und Zinn 109
„ „ Kupfer, Zinn, Zink und Phosphor (Phosphorbronze) . 109
„ „ Kupfer, Zinn, Zink, Mangan und Phosphor (Phosphormanganbronze) 110
„ „ Nickel und Kupfer (Nickelmünzen) 110
„ „ Kupfer, Zink und Nickel (Neusilber) 110
„ „ Zinn, Blei, Wismuth und Cadmium (Wood'sches Metall) 111
„ „ Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber 112
„ „ Blei und Antimon (Hartblei, Buchdruckerlettern) . . 113
„ „ Antimon und Zinn 113
„ „ Antimon und Arsen 113
„ „ Antimon, Zinn und Arsen 114
Spatheisenstein 114
Rotheisenstein 115
Brauneisenstein 117
Thoneisenstein 117

Seite
Raseneisenstein 118
Chromeisenstein 118
Psilomelan 119
Galmei und Kieselzinkerz 124
Ultramarin 124
Eisenfrischschlacke 125
Kupfer und Bleischlacken 126
Hohofenschlacken, Kupolofenschlacken, Bessemerschlacken . . . 128
Zirkon 129
Arsenkies 129
Kupferkies 130
Nickelstein (Kupferstein) 131
Kupfer- oder Bleispeisen 132
Rothgültigerz 133
Fahlerze 134
Ofensauen 134
Antimonglanz (Grauspiessglanz) 136
Antimonnickelglanz 136
Bournonit und Antimonkupferglanz 137
Zinkenit 138
Kobaltkies 138
Kobaltglanz 139
Kobaltarsenkies 140
Weissbleierz 140
Bleiglanz 140
Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz) 141
Bleistein 142
Zinnober 142
Wismuthglanz 143
Uranpecherz 144
Weichblei (Werkblei) 146
Hartblei 149
Antimon 149
Rohzink 150
Schwarzkupfer 152
Gaarkupfer 154
Zinn 155
Wismuth 156
Silber 156
Würfelnickel 157
Roheisen, Stahl, Spiegeleisen, Ferromangan 158

Seite

Dritte Abtheilung.

Tabellen zur Berechnung der Analysen. 164
Die Reagentien 168
Kaliumoxalat 168
Ammoniumoxalat 168
Oxalsäure 169
Ammoniumsulfat 169
Schwefelnatrium 169
Alkohol 170
Analytische Belege 171

Erste Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

Einleitung.

Schaltet man in den Schliessungsbogen eines galvanischen Stromes mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ein, so wird dasselbe in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt; in ähnlicher Weise verhalten sich eine ganze Anzahl von zusammengesetzten Substanzen. Man bezeichnet den Vorgang der galvanischen Zersetzung mit dem Namen Electrolyse und die durch den Strom zersetzbaren Körper mit Electrolyte. Durch die galvanische Zersetzung wird der Electrolyt in zwei Gruppen gespalten, die auf der positiven Electrode, Anode (mit dem + Pol des Stromerregers verbunden) sich ausscheidende, den electronegativen Bestandtheil bildende, nennt man das Anion, die auf der negativen Electrode, Katode (mit dem — Pol des Stromerregers verbunden) sich ausscheidende, den electropositiven Bestandtheil bildende, nennt man das Kation.

An der positiven Electrode scheiden sich also die Metalloide bezw. electronegativen Säuregruppen aus, während an der negativen Electrode die Metalle ausgeschieden werden.

Leitet man z. B. durch die Lösung eines Halloidsalzes einen galvanischen Strom, so scheidet sich das Halogen an der Anode, das Metall an der Katode aus.

$$CuCl_2 = Cl_2 + Cu.$$
$$ZnCl_2 = Cl_2 + Zn.$$

Die Sauerstoffsalze verhalten sich ähnlich.

$$CuSO_4 = SO_4 + Cu.$$
$$Cu(NO_3)_2 = (NO_3)_2 + Cu.$$

Ebenso werden auch mehrere Säuren zerlegt.*)

$$H_2SO_4 = SO_4 + H_2.$$
$$2HCl = Cl_2 + H_2.$$

Die durch Electrolyse zersetzten Körper erleiden indess in den meisten Fällen chemische Einwirkungen oder Einwirkungen der Electroden; es vollziehen sich in der Zelle verschiedene secundäre Reactionen.

Bei der Electrolyse einer Lösung von Kupfersulfat zwischen Platinelectroden besteht der secundäre Prozess darin, dass die ausgeschiedene Säuregruppe SO_4, welche für sich nicht existiren kann, mit Wasser sich umsetzt:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Man beobachtet also am positiven Pol Auftreten von Sauerstoffgas. Bei der Electrolyse von Chlorwasserstoffsäure zersetzt das an der Anode frei werdende Chlor sich mit Wasser unter Bildung von unterchloriger Säure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure u. s. w. Aehnliche secundäre Erscheinungen beobachtet man auch bei der Electrolyse von Chloriden. Unterwirft man z. B. eine Lösung von Chlorammonium der Electrolyse, so wirkt u. A. das frei werdende Chlor auf noch unzersetztes Salz, unter Bildung von Stickstoff bezw. Chlor-

*) Einzelne Säuren sind durch den Strom nicht zersetzbar, z. B. Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure u. a. m.

stickstoff ein. Halloidsalze der alkalischen Erden verhalten sich ähnlich.

Salpetersäure liefert bei der Electrolyse:

$$8\,HNO_3 = 8\,NO_2 + 8\,O \text{ (Anode)}$$
$$8\,H \text{ (Katode)}.$$

Der frei werdende Wasserstoff wirkt nun seinerseits secundär auf Salpetersäure ein:

$$8\,H + HNO_3 = NH_3 + 3\,H_2O.$$

Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder eines Sulfats ist diese Umsetzung eine vollständige, es bildet sich als Endprodukt Ammoniumsulfat.

Die Zersetzung von Salpetersäure hat für die chemische Analyse practische Bedeutung. Es wird nämlich aus einer mit Salpetersäure versetzten Lösung, welche Kupfer und Zink enthält, nur das erstere Metall reducirt, so dass dieses Verhalten zur Trennung beider Metalle benutzt werden kann. Lässt man nun den Strom noch längere Zeit nach der Reduction des Kupfers einwirken, so wird nach und nach alle Salpetersäure in Ammoniak übergeführt und dementsprechend auch Zink aus der Lösung ausgeschieden.

Bei der Electrolyse einer Lösung von Bleinitrat vollzieht sich ein secundärer Prozess in der Art, dass der an der Anode ozonisirte Sauerstoff (oder H_2O_2) auf das Bleisalz unter Bildung von Bleisuperoxyd einwirkt.

Bei genügender Menge von freier Salpetersäure in der Lösung scheidet sich alles Blei als Superoxyd an der positiven Electrode aus.

$$Pb(NO_3)_2 = 2\,NO_2 + O_2$$
$$Pb$$
$$Pb(NO_3)_2 + O_2 = PbO_2.$$

Bei der Electrolyse von Mangan-, Wismuthsalzen u. s. w. treten ähnliche Zersetzungen ein.

Electrolysirt man Salze mit Metallen, welche Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, so die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden, so treten auch an der negativen Electrode secundäre Reactionen auf:

$$K_2SO_4 = SO_4 \text{ (Anode)} \quad (SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O)$$
$$K_2 \text{ (Katode)}$$
$$K_2 + 2H_2O = 2KHO + 2H.$$

Die Zersetzungsproducte sind demnach Schwefelsäure und Sauerstoff einerseits, Kaliumhydroxyd und Wasserstoff andererseits.

Eine ähnliche Reaction tritt bei der Electrolyse von Chromsäure auf, bei Gegenwart einer freien Säure:

$$2CrO_3 = O_6 \text{ (Anode)}$$
$$Cr_2 \text{ (Katode)}$$
$$Cr_2 + 3H_2O = Cr_2O_3 + H_6.$$

Die an der negativen Electrode ausgeschiedenen Metalle können durch Einwirkung auf die Lösung auch secundäre Producte erzeugen. So setzt sich z. B. bei der Electrolyse von Kupferchlorid das ausgeschiedene Kupfer mit demselben zu Kupferchlorür um; Kupferacetat liefert an der Katode ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd (oder Oxydul).

Die bei der Electrolyse organischer Verbindungen an einer Electrode frei werdenden Gruppen können analog wie die unorganischen zersetzt werden und verschiedene Producte liefern.

Die Electrolyse von Kaliumacetat müsste als Endproducte Kalium (Kaliumhydroxyd) und Essigsäure liefern:

$$CH_3COOK = K + CH_3COO.$$

Statt dessen spaltet sich die Essigsäure entweder in Kohlensäure und Methyl bezw. Dimethyl, oder es wird

noch durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Dimethyl Aethylen gebildet.

Baldriansaures Kalium liefert neben Baldriansäure, Kohlensäure und Dibutyl; letzteres wird durch fortgesetzte Electrolyse zu Isobutylen und Wasser oxydirt.

Bernsteinsaures Natrium liefert u. A. Aetylen und Kohlensäure; milchsaures Kalium zerfällt in Kohlensäure und Aldehyd.

Enthält eine Flüssigkeit mehrere Metalle gelöst, so können secundäre Reactionen dadurch hervorgerufen werden, dass das eine, an der negativen Electrode ausgeschiedene Metall, welches stärker electropositiv ist als das andere, in Lösung befindliche, auf letzteres einwirkt und eine aequivalente Menge desselben ausscheidet. Bei der Electrolyse eines Gemenges von Kupfer mit Zinksulfat z. B. scheiden sich an der negativen Electrode Kupfer und Zink aus. Durch Einwirkung des letzteren entsteht:

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4.$$

Die durch den galvanischen Strom ausgeschiedenen Elemente verbinden sich zuweilen wiederum unter sich und üben eine electromotorische Kraft entgegenwirkend derjenigen aus, welche der primäre Strom erzeugt. Die in gedachter Art erzeugte electromotorische Kraft bezeichnet man mit dem Namen der Polarisation der Electroden.

Derartige Gegenströme können auch durch Vereinigung der an der Anode und Katode auftretenden Gase entstehen. Dieser Gegenstrom kann bewirken, dass das auf der negativen Electrode ausgeschiedene Metall sich wiederum auflöst. So kann es bei der Electrolyse einer Kupfersulfatlösung unter Umständen vorkommen, dass die freiwerdende Schwefelsäure wiederum auf das Kupfer unter erneuter Bildung von Sulfat lösend einwirkt.

Für die Zwecke der quantitativen chemischen Analyse eignen sich, wie aus Vorstehendem hervorgeht, überhaupt nur solche Lösungen, welche ganz glatt ohne Bildung störender Zwischenproducte durch den Strom zersetzt werden. Der Natur der Sache nach sind Lösungen, welche eine freie Mineralsäure enthalten, der leichten Zersetzbarkeit wegen zur Electrolyse sehr geeignet. Bei Gegenwart einer freien Säure scheiden sich indess nur einige wenige Metalle (z. B. Kupfer, Quecksilber, Platin) quantitativ aus, so dass solche Lösungen nur wenig Anwendung finden können.

Von allen anderen Verbindungen dürften die oxalsauren Doppelsalze die geeignetesten für die quantitative Analyse sein*). Die Oxalsäure zerfällt durch den Strom:

$$C_2H_2O_4 = 2CO_2 \text{ (Anode)}$$
$$H_2 \text{ (Katode)}.$$

Unterwirft man oxalsaures Kalium der Electrolyse, so sind die hauptsächlichsten Zersetzungsproducte:

$$K_2C_2O_4 = 2CO_2 \text{ (Anode)}$$
$$K_2 \text{ (Katode)}$$
$$K_2 + 2H_2O = 2KHO + 2H \text{ (Katode)}$$
$$2KHO + 2CO_2 = 2KHCO_3.$$

Bei Anwendung von Ammoniumoxalat sind die Zersetzungsproducte Wasserstoff und Ammoniumhydrocarbonat. Letzteres zerfällt partiell wiederum in Ammoniak und Kohlensäure.

Bei der Electrolyse von oxalsauren Doppelverbindungen, so beispielsweise des Zinkammoniumoxalats tritt Zersetzung in der Art ein, dass das Zinkoxalat in Zink und Kohlen-

*) Classen: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XIV. 1622. XIV. 2771. XVII. 2467. XVIII. 1104. XVIII. 1687.

säure, das Ammoniumoxalat in Ammonium und Kohlensäure zerfällt. Die am positiven Pole auftretende Kohlensäure vereinigt sich mit dem Ammonium zu Hydrocarbonat, wie oben erläutert.

Bei der Zersetzung oxalsaurer Verbindungen treten weder störende, secundäre Prozesse, noch der Electrolyse entgegenwirkende Ströme auf. Sämmtliche oxalsaure Verbindungen werden durch den Strom mehr oder weniger leicht zersetzt und werden die reducirten Metalle durch die sich bildenden Zersetzungsproducte nicht angegriffen, selbst dann nicht, wenn während der Zersetzung der Strom schwächer wird. Nach beendeter Reduction kann man ohne Weiteres die zersetzte Flüssigkeit abgiessen und das Gewicht des ausgeschiedenen Metalls bestimmen. (Siehe weiter unten.)

Galvanische Batterien.

Je nach der Natur des in einer Lösung befindlichen Metalls sind die zur Reduction desselben erforderlichen Stromintensitäten wesentlich verschieden. Kupfer, Cadmium, Wismuth und Platin werden beispielsweise durch ganz schwache Ströme aus ihren Lösungen ausgeschieden, während Eisen, Nickel, Kobalt, Zink u. a. m. stärkere Ströme erfordern.*)

Zur Erzeugung der ersteren benutzt man vielfach Elemente von Meidinger, Daniell oder Leclanché; für stärkere Ströme solche von Bunsen und Grove.

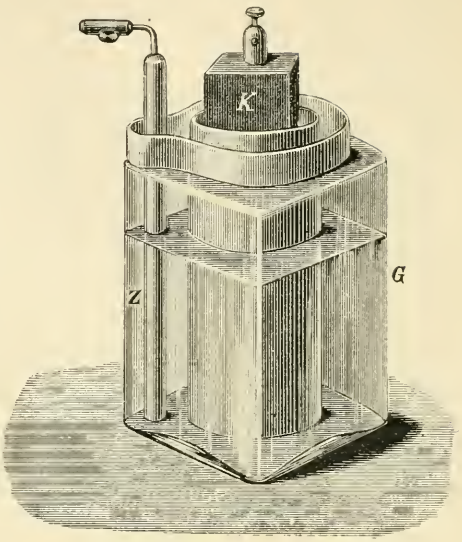
Die electromotorische Kraft dieser Elemente ist eine sehr verschiedene, so beträgt z. B. die eines Daniell'schen Elementes 1,079, die eines Leclanché'schen Elementes 1,48, eines Bunsen'schen Elementes 1,80, eines Grove'schen Elementes 1,81 Volt.

*) Siehe a. a. O.

Element von Leclanché.

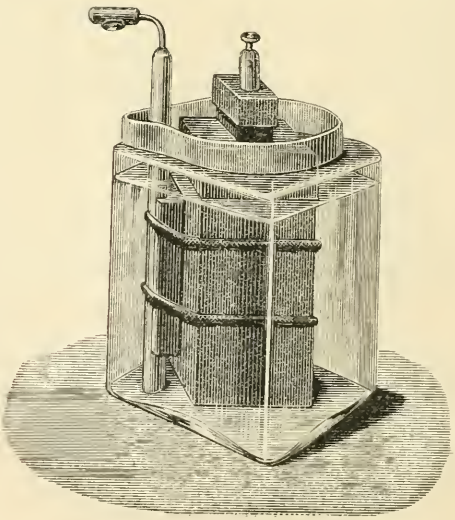
Dasselbe bildet ein Element mit einer Flüssigkeit: Chlorammoniumlösung, welche den negativen Pol, Zink, umgiebt. Das Element wird vielfach in der nebenstehenden Form, Fig. 1, angewendet. In dem viereckigen Glase mit runder Ausbiegung steht ein poröser Thoncylinder, aus welchem ein Kohlenstab *K* herausragt, der mit grob gepulvertem Braunstein oder einem Gemenge desselben mit grob gepulverter Retortenkohle umgeben ist. Im äusseren Glase steht ein amalgamirter Zinkstab *Z*.

Fig. 1.



Kohlen- und Zinkstab, beide mit Klemmschrauben versehen, sind von einer concentrirten Lösung von Salmiak umgeben. Statt des Braunstein-

Fig. 2.

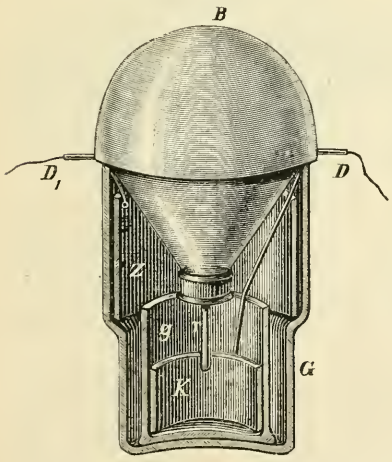


pulvers wendet Leclanché auch gepresste Cylinder, bestehend aus 40 Theilen Braunstein, 55 Theilen Gaskohle und 5 Theilen Schellack an, welche, um die Leitungsfähigkeit zu erhöhen, noch einen Zusatz von einigen Procenten Kaliumsulfat erhalten. Fig. 2 zeigt die Anordnung des Elementes.

Element von Meidinger.

Im Gegensatz zum Leclanché'schen Elemente enthält das Meidinger'sche zwei Flüssigkeiten: Magnesium und Kupfersulfatlösung. Das Element ist folgendermaassen construirt. In dem Glasgefässe *G*, Fig. 3, steht auf dem Boden ein kleineres Glas *g* und in diesem ein Kupfercylinder *K*, an welchem ein isolirter Kupferdraht *D* befestigt ist.

Fig. 3.



Ein zweiter, aus Zink gefertigter Cylinder *Z*, an welchem ebenfalls ein nach oben herausragender Draht D_1 befestigt ist, ist im oberen Theile des Glases *G* eingesetzt. Der mit Kupfervitriolkrystallen gefüllte Glasballon *B* schliesst das Element. Man füllt das Element zu etwa $^3/_4$ des Raumes mit einer Lösung von 1 Theil krystallisirtem Magnesiumsulfat in 7 Theilen Wasser und den Kupfervitriol enthaltenden Ballon mit Wasser. Letzterer wird mit einem Pfropfen, in welchen ein Glasrohr *r* eingesetzt ist, geschlossen und, wie die Abbildung zeigt, in das Element eingesetzt.

Die von mir angewendeten Elemente haben folgende Dimensionen:

Glas	21,5	cm	hoch,	15	cm Durchmesser.
Ballon	21	„	„		
Zinkcylinder . .	10	„	„	12	„ „
Kupfercylinder .	6,5	„	„	6	„ „

Ueber die Stromstärke von einer aus Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie geben folgende Messungen Aufschluss:

	Knallgas per Minute.
2 Meidinger'sche Elemente lieferten am Voltameter	0,3 CC.
4 „ „ „ „ „	0,4 „
6 „ „ „ „ „	0,7 „

6 frisch gefüllte Meidinger'sche Elemente gaben nach zwei Tagen 1,5, nach 8 Tagen 1,9, nach 14 Tagen 2,6, nach 3 Wochen 3,1 CC Knallgas. Nach dieser Zeit blieb die Batterie constant.

Element von Daniell.

In einen Glascylinder, Fig. 4, ist ein poröser Thoncylinder *T* und in diesen ein gegossener Zinkcylinder (negativer Pol), Fig. 5, eingesetzt. Der Thoncylinder ist von einem aus Kupferblech gefertigten Cylinder *K* (positiver Pol) umgeben.

Der amalgamirte Zinkcylinder*) steht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 20), der Kupfercylinder in Kupfervitriollösung; die Schwefelsäure kann auch durch Zinkvitriollösung ersetzt werden.

---

*) Die Amalgamirung des Zinks vollzieht sich leicht, wenn man den Cylinder in Quecksilber eintaucht, nachdem man vorher auf letzteres eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure aufgegossen hat. Den amalgamirten Cylinder stellt man in ein Gefäss mit Wasser, damit das überflüssige Quecksilber abtropft und die Salzsäure entfernt wird.

Fig. 4.

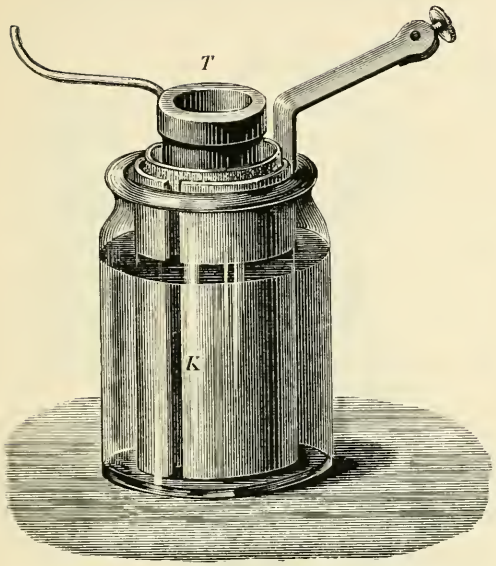
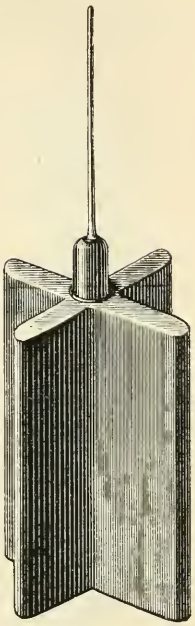


Fig. 5.



Ich habe Daniell'sche Elemente von folgenden Dimensionen im Gebrauch:

Glas	20	cm	hoch,	10,4	cm	Durchmesser.
Thonzelle . . .	20,4	„	„	7	„	„
Kupfercylinder .	17	„	„	8,5	„	„
Zinkcylinder . .	19	„	„	6	„	„

Element von Grove.

Als positiver Pol dient ein Platinblech von der in Fig. 6 abgebildeten Form, welches in einen mit Salpetersäure gefüllten Thoncylinder eingesenkt wird, als negativer Pol ein in einem mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) gefüllten Glasgefässe stehender, amalgamirter Zinkcylinder. Fig. 7 zeigt die Anordnung des Elementes.

Die von mir benutzten Elemente haben die nachfolgenden Dimensionen:

Glas . . .	13,5	cm	hoch,	10	cm Durchmesser.
Thonzelle . .	13	„	„	5,2	„ „
Zinkcylinder .	14	„	„	8,5	„ „
Platinblech .	11	„	„		

Fig. 6.

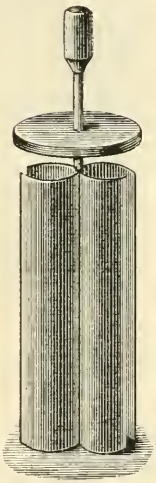
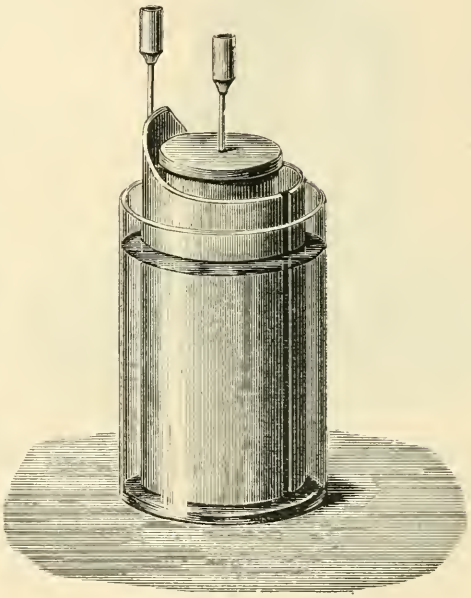


Fig. 7.



Element von Bunsen.

Beim Bunsen'schen Element ist das Platin durch ein aus Retortenkohle hergestelltes Kohlenprisma, Fig. 8, ersetzt, welches in einem mit Salpetersäure gefüllten Thoncylinder steht. Als negative Electrode dient, wie beim Grove'schen Element, ein amalgamirter Zinkcylinder, welcher in ein mit verdünnter Schwefelsäure (1:20) gefülltes Glasgefäss eingesetzt wird. Um die Verbindung des Kohlenprismas mit einer

Metallfassung zu bewirken, benutzt man vielfach die in Fig. 9 abgebildete Klemmschraube. Die Anwendung einer solchen Verbindung hat indess den Nachtheil, dass durch

Fig. 8.

Fig. 9.

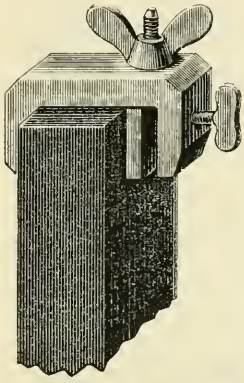
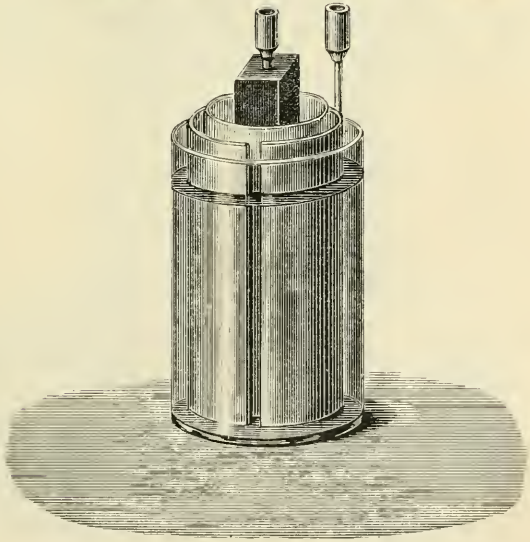


Fig. 10.

Fig. 11.



Einwirkung der Zersetzungsprodukte der Salpetersäure die Schraube bald oxydirt und hierdurch der Contact unter-

brochen wird. Zweckmässiger ist es daher, in die Kohle eine Metallhülse, Fig. 10, einzulassen, deren Stift mit einem Platinblech dicht umgeben ist.

Fig. 11 stellt das Bunsen'sche Element in der am meisten verbreiteten Form dar.

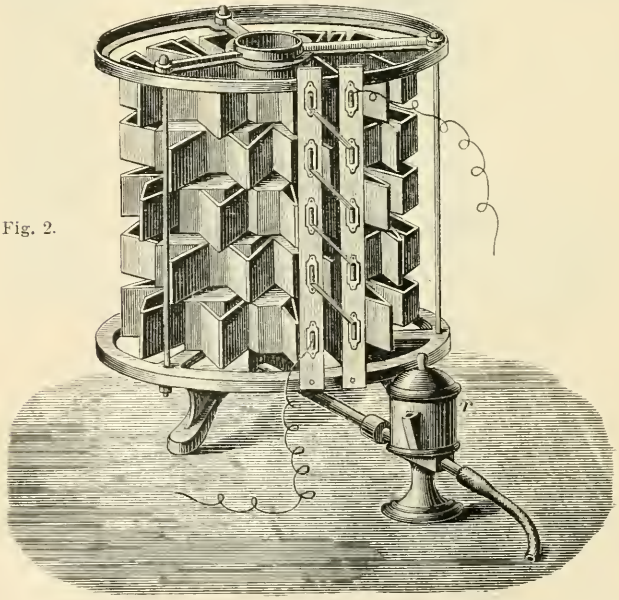
Ich verwende Elemente von folgenden Dimensionen:

Glas . . .	20	cm	hoch,	11,5	cm	Durchmesser,
Thonzelle .	19,5	„	„	9	„	„
Zinkcylinder	20	„	„	9	„	„
Kohle . .	21	„	„	5	„	breit, 2,4 cm dick.

Thermoelectrische Säulen.

Von diesen Apparaten haben die von Clamond und Noë construirten Anwendung gefunden.

Fig. 2.



Die Clamond'sche Säule (Fig. 12 und 13 zeigen Totalansichten derselben) ist aus einer grossen Anzahl von Stäben,

aus einer Legirung von Antimon und Zink bestehend, und verzinnten Eisenblechstreifen, welche die Elemente bilden,

Fig. 13.

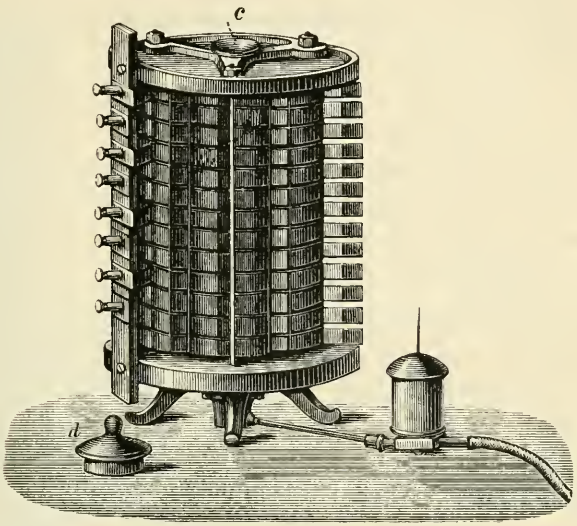
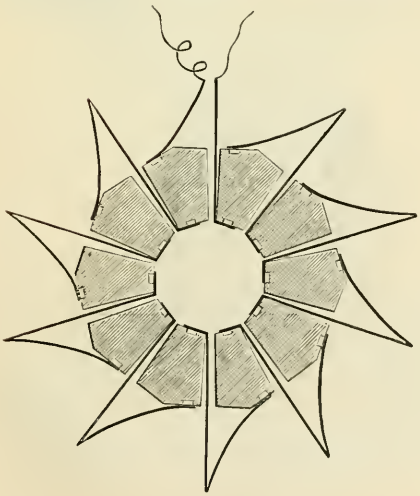


Fig. 13a.



zusammengesetzt; die Eisenbleche liegen auf den oberen Flächen der Stäbe auf (Fig. 13a zeigt die Grundansicht der Stäbe mit Armaturen), so dass hierdurch gleichzeitig eine Verbindung des einen Elementes mit dem anderen Element hergestellt wird. Sowohl die einzelnen Elemente als die übereinander gelagerten, aus Elementen

zusammengesetzten Kränze sind durch eine Schicht von Asbest getrennt.

Die Pole eines jeden Elementenkranzes endigen in Klemmschrauben. Der Strom wird erzeugt durch Erwärmen mit Leuchtgas, welches aus einem im Innern der Säule befindlichen, mit einer Anzahl von Löchern versehenen Thon- oder Porzellancylinder (Fig. 14, $^1/_3$ nat. Grösse) heraus brennt. Dieser Röhrenbrenner ist mit einer Mischung von Asbestpulver und Kaliwasserglas im Innern des Cylinders eingekittet und kann bei etwaigem Zerspringen durch einen anderen ersetzt werden. Um den Zufluss des Gases constant zu halten und zu starke Erhitzung der Elemente zu verhüten, passirt das Gas zuerst einen kleinen mit Wasser gefüllten Regulator *r* (Fig. 12), dessen

Fig. 14.

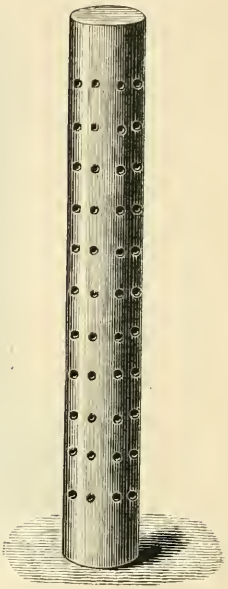


Fig. 15

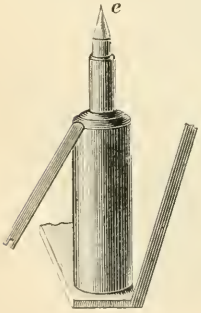
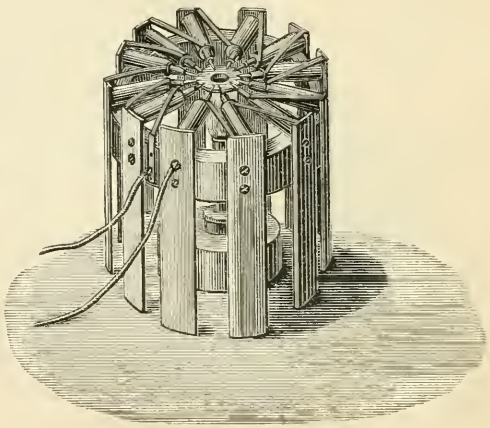


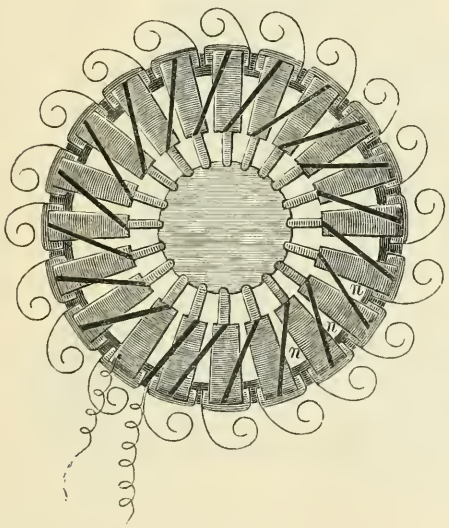
Fig. 16.



Ventil bei steigendem Gasdruck die Zuflussöffnung theilweise schliesst und bei niedrigerem Druck mehr öffnet. Bei längerem Gebrauche der Säule muss das verdunstende Wasser in dem Regulator ersetzt werden. Nach etwa einstündigem Brennen des Gases besitzt die Säule die volle Stromstärke; dieselbe liefert alsdann etwa 400 bis 450 CC Knallgas pro Stunde.

Nach Anwendung der Säule ist eine zu rasche Abkühlung des Röhrenbrenners zu vermeiden; man schliesst daher zuerst die Cylinderöffnung *c* (Fig. 13) mit dem eisernen Deckel *d* und dann erst den Gashahn.

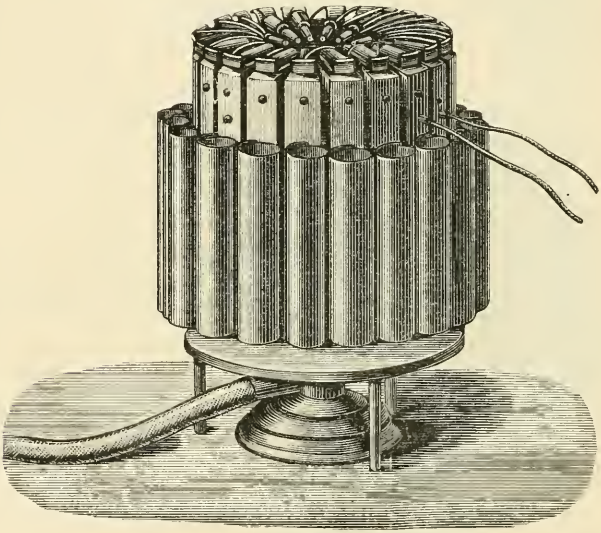
Fig. 17.



Die Thermosäule von Noë besteht aus einer Anzahl Einzelelementen, Stäbchen aus 63 pCt. Antimon und 37 pCt. Zink, von etwa 7 mm Dicke und 27 mm Länge, (Fig. 15) welche mit einem Eisenstifte (*e*), zur Zuleitung der Wärme, versehen sind. Die Elemente liegen in einem Kreise herum auf einem Ringe von Ebonit befestigt und ruhen mit den Eisenstiften auf einer Glimmerplatte, welche dazu dient, die Flamme des Gasbrenners auszubreiten (Fig. 16). Die Verbindung der Elementenstäbchen unter sich mit Neusilberdrähten *nn* etc. ergiebt sich aus Fig. 17. Die Elemente

werden zu einer Säule vereinigt, indem man an dieselben spiralförmig gebogene Kupferblechstreifen anlöthet, welche als Gestell und Kühlvorrichtung dienen. Fig. 18 zeigt die Totalansicht der Noë'schen Säule. Beim mässigen Erhitzen der Säule genügt Abkühlung durch die Luft, während beim stärkeren Erhitzen die Säule in ein Gefäss mit Wasser gestellt werden muss.

Fig. 18.



Nach v. Waltenhofen besitzt eine aus 128 Elementen, in 4 Gruppen zu je 32 Elementen gebildete Säule eine electromotorische Kraft von ungefähr 2 Daniell'schen Elementen.

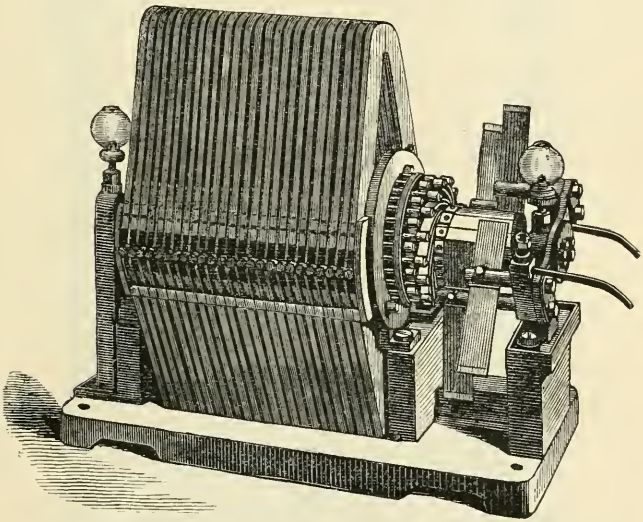
Nach meinen Erfahrungen sind die thermoelectrischen Säulen zu analytischen Zwecken wenig zu empfehlen, da die Stromstärke für die meisten Bestimmungen und Trennungen nicht ausreichend ist, auch die Säulen bei längerem Gebrauch den Dienst versagen, und dann schwer oder gar nicht zu repariren sind.

Electrische Maschinen.

Für electrochemische Prozesse bedarf man constanter Ströme von grosser Quantität (geringer Intensität) und gleicher Richtung.

Zur Ausführung von Analysen durch Electrolyse habe ich seit etwa 4 Jahren eine magnet-electrische Maschine von Siemens & Halske in Berlin benutzt, Fig. 19. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus einem mit isolirtem Draht um-

Fig. 19.

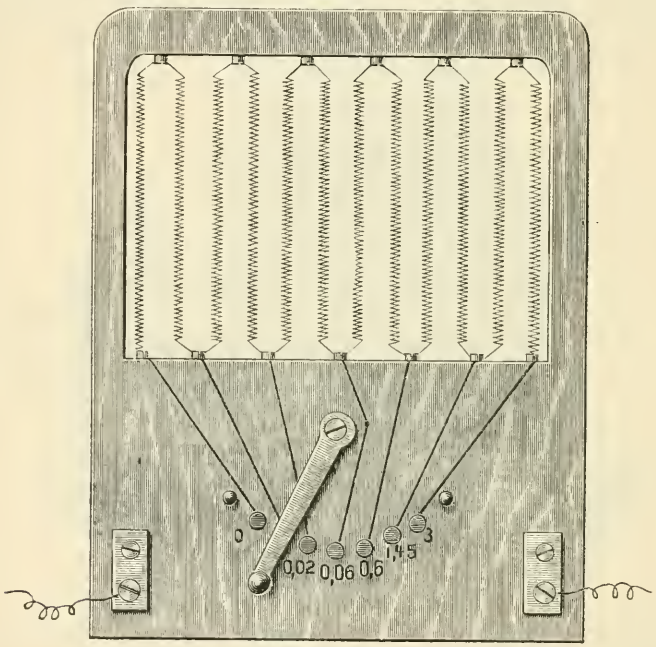


wickelten Eisencylinder, welcher zwischen den Polen von permanenten Stahlmagneten rotirt. Bei 700 Umdrehungen in der Minute entwickelt die Maschine eine Stromstärke von 7,5 Ampère. Mit Hülfe der Maschine kann man eine grössere Anzahl gleichartiger Versuche nebeneinander ausführen. Der stärkste Strom kann indess nur für gewisse Bestimmungen und Trennungen (unter der Voraussetzung, dass etwa 12 Analysen gleichzeitig ausgeführt werden),

z. B. Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, etc. Anwendung finden, während beispielsweise Antimon, Wismuth, Cadmium, Kupfer etc. zur Reduction eine bedeutend geringere Stromstärke bedürfen, beziehungsweise erfordern.

Um mit Hülfe dieser Maschine beliebig starke Ströme erzeugen zu können, ist auf der Achse des Inductors der

Fig. 20.



Maschine eine Riemscheibe angebracht, welche mit einer zweiten Scheibe auf einem Vorgelege correspondirt. Das Vorgelege trägt eine Riemscheibe von fünf Stufen von 30, 25, 20, 15 und 10 cm Durchmesser und correspondirt mit einem zweiten Vorgelege, sowie Stufenriemscheiben von gleicher Construction. Das Vorgelege ist mit zwei Wechselscheiben, feste und lose Scheiben zum Ausrücken

versehen und steht mit der Haupttransmission in Verbindung. Je nachdem man also die Stufenscheiben wechselt, wird auch die Tourenzahl der magnet-electrischen Maschine verändert.

Die beobachtete Geschwindigkeit der Maschine beträgt bei dieser Anordnung 700, 500, 300, 200 und 100 Umdrehungen in einer Minute.

Um die Stromstärke noch mehr reguliren zu können, habe ich ausserdem einen Stromregulator mit Widerstandsspiralen (Fig. 20) und sechs Contacten, $0{,}_{01}$, $0{,}_{02}$, $0{,}_{06}$, $0{,}_{6}$ $1{,}_{45}$ $1{,}_{4}$ und 3 Ohm, eingeschaltet, so dass die Maschine zu allen Bestimmungen und Trennungen zu verwenden ist.

Die Wirkung der Vorrichtung geht aus folgenden Daten hervor:

Tourenzahl der Maschine	Widerstand Ohm	Stromstärke Ampère.*)
700	0	7,5
700	3	2,20
500	0	4,62
500	3	1,30
300	0	1.95
300	3	0,57
200	0	0,54
200	3	0,09
100	0	0,28
100	3	0,02

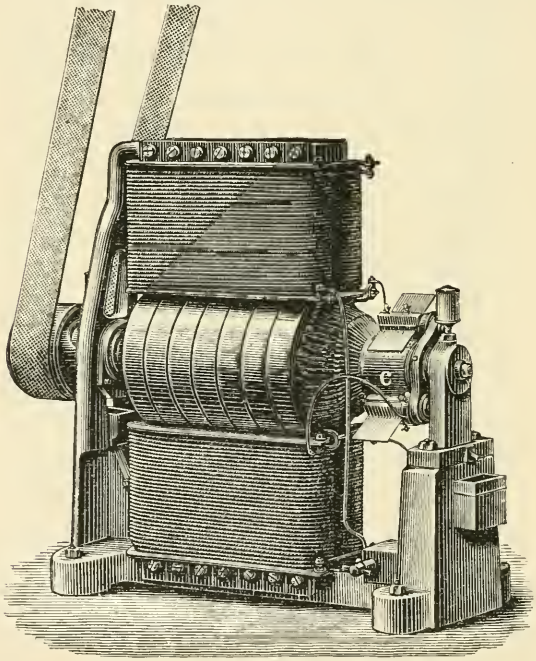
Diese Einrichtung gestattet selbstverständlich nur die Ausführung ziemlich gleichartiger Versuche nebeneinander; es gelingt z. B. nicht, neben Eisenbestimmungen Antimon- oder Kupferbestimmungen auszuführen.

---

*) 1 Ampère = 10,436 CC Knallgas bei 0° und 760 mm in 1 Minute = 19,69 mg Kupfer oder 67,1 mg Silber in der Minute.

Die Firma Siemens & Halske hat für das hiesige Laboratorium eine Einrichtung construirt, welche gestattet, eine grössere Anzahl von Versuchen verschiedenster Art gleichzeitig zu betreiben, ohne dass die Versuche sich gegenseitig stören. Die Wirkung der Einrichtung beruht im Wesentlichen darauf, dass der Hauptstrom der Maschine durch einen künstlichen Widerstand mit vielen Unterabtheilungen geschickt, und die Polspannung

Fig. 21.

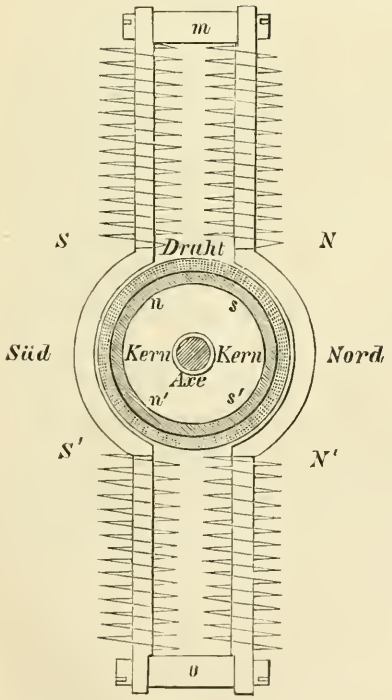


der letzteren constant erhalten wird; es herrscht dann an jeder Unterabtheilung eine bestimmte constante Spannung, welche unverändert bleibt, wenn an derselben ein Zweigstrom von verhältnissmässig geringer Stärke angelegt wird, welcher einen Versuch speist.

Ehe ich die Einzelheiten der gedachten Einrichtung erläutere, muss ich vorausschicken, dass der Strom mittelst einer Dynamomaschine von der in Fig. 21 abgebildeten Form erzeugt wird, welche, bei 1000 Umdrehungen in der Minute bis 60 Ampère Stromstärke, bei 10 Volt Polspannung, liefert. Der Arbeitsverbrauch der Maschine beträgt etwas mehr als 1 Pferdekraft.

Nach Siemens & Halske's Angaben beruht die Wirkungsweise der Dynamomaschine darauf, dass in einem in sich geschlossenen Electricitätsleiter ein Strom entsteht, wenn ein Theil desselben zwischen zwei einander entgegengesetzten Polen, die in feststehendem oder sich bewegendem Eisen auftreten können, hindurchgeführt wird. Die Richtung dieses Stromes ist von der Lage der Magnetpole zur Bewegungsrichtung abhängig. Der Leiter, durch dessen Bewegung der electrische Strom erzeugt wird, ist umsponnener Kupferdraht, welcher in mehreren Abtheilungen und vielen Windungen auf einen eisernen Kern so gewickelt ist, dass er dessen ganze äussere Oberfläche auch an den Stirnseiten bedeckt. Diesen Kern bildet ein um seine Längenachse drehbarer, aus weichem Eisen-

Fig. 22.



draht oder Eisenblechen bestehender Hohl- oder Massivcylinder, Fig. 22, $nn_1 ss_1$. Dieser Hohlcylinder wird von links nach rechts von entsprechend geformten Eisenstücken $NN_1 SS_1$ umfasst, deren geradlinige Fortsätze zwei mit den gleichnamigen Polen einander zugekehrte hufeisenförmige Electromagnete NmS und $N_1 OS_1$ bilden.

Unter der Einwirkung der Electromagnete werden während der Thätigkeit der Maschine in den Eisenstücken links und rechts von dem rotirenden Drahtmantel kräftige Magnetpole von entgegengesetzter Polarität hervorgerufen.

Der innere Eisenkern wird durch Induction zum Transversalmagneten, welcher den äusseren Polen stets die entgegengesetzte Polarität zukehrt. Die Zwischenräume, in denen sich die Drähte bewegen, werden zu magnetischen Feldern von hoher Intensität. Bei jeder Umdrehung des Drahtcylinders entstehen in jeder Drahtumwindung bei dem zweimaligen Durchgang durch die magnetischen Felder zwei Stromimpulse von einander entgegengesetzter Richtung. Durch das Zusammenwirken dieser einzelnen, ihre Richtung wechselnden Stromimpulse und vermöge einer Commutatorvorrichtung, die mit den einzelnen Drähten in eigenthümlicher Schaltungsweise verbunden ist, wird ein continuirlicher, in seiner Richtung sich gleichbleibender Strom hervorgerufen. Der Commutator C (Fig. 21) besteht aus einer Anzahl unter einander isolirter Kupferplatten, welche in ihrer Gesammtheit einen auf die Axe des Eisenkerns aufgeschobenen und mit demselben rotirenden Cylinder bilden. Schleiffedern (Bürsten) von Kupferdraht vermitteln die Verbindung des Commutators mit der Leitung.

Nach dem dynamo-electrischen Princip wird der erzeugte electrische Strom selbst benutzt zur Verstärkung des in der Maschine nöthigen Magnetismus, welcher Vorgang beim In-

gangsetzen der Maschine durch den im Eisen vorhandenen, schwachen remanenten Magnetismus eingeleitet wird.

Der Strom durchfliesst deshalb sowohl die Drahtumwindungen der Electromagnete, als auch den äusseren Stromkreis, in welchem er nutzbar gemacht wird.

Wie bereits erwähnt, hat die betreffende Maschine bei 1000 Umdrehungen eine Polspannung von 10 Volt. Um die Polspannung während des Betriebs der Maschine controlliren zu können, dient ein Spannungsmesser oder ein anderes Instrument, welches die Spannung unmittelbar anzeigt. In Fig. 23 ist der mit G bezeichnete Stromzeiger mit den beiden Enden des Messingwiderstandes $M M_1$ verbunden.

Siemens und Halske beschreiben den Spannungszeiger wie folgt. Derselbe besteht aus einem Electromagnet, auf dessen einem Pol mit einer Schneide ein Stück Eisen steht, welches dieselbe Polarität erhält und infolge dessen von diesem umsomehr abgestossen wird, je stärker der Magnetismus und mithin der das Instrument umkreisende electrische Strom ist. Die Grösse der Abstossung wird auf einer Theilung abgelesen, vor welcher der an dem abgestossenen Eisenstück angebrachte Zeiger spielt. Die Ausschläge des Instrumentes sind nicht ganz unabhängig vom remanenten Magnetismus, es muss deshalb die Stromrichtung im Instrument immer dieselbe sein; zu diesem Zwecke ist ein kleiner permanenter Magnet vor dem unteren Pole des Electromagneten drehbar angebracht; derselbe zeigt die Stromrichtung im Instrument an und arretirt den Zeiger, falls die Stromrichtung die falsche ist. Siehe Z in Figur 23. Tritt dies ein, so sind die beiden Leitungsdrähte des Instrumentes zu verwechseln.

Dem Instrument ist ein Messingring beigegeben, welcher (ehe der Strom durchgeht) auf das runde Gewicht des Zei-

gers gesteckt wird und alsdann den Zeiger so weit zum Ausschlag bringen muss, das er sich auf das auf der Scala befindliche Zeichen (auf der Abbildung mit *O* bezeichnet) einstellt. Ist letzteres nicht der Fall, so steht das Instrument nicht im Loth. Beim Gebrauch des Instrumentes wird der Ring wiederum entfernt. — Wie ich bereits oben andeutete, bezweckt die von Siemens & Halske construirte Laboratoriums-Einrichtung, eine grössere Anzahl von electrolytischen Versuchen in kleinem Maassstabe, welche verschiedene Stromstärken und Spannungen beanspruchen, gleichzeitig zu betreiben, in der Art, dass jeder Versuch unabhängig von den übrigen ist. Nach den Mittheilungen von Siemens & Halske wird der gedachte Zweck im Wesentlichen dadadurch erreicht, dass weitaus der grösste Theil des Maschinenstromes durch einen constanten Messingsieb-Widerstand geschickt wird, und die einzelnen Versuchsbäder nur verhältnissmässig kleine Zweigströme erhalten, deren Intensität durch Verbindung mit verschiedenen Stellen des Messingsiebwiderstandes in für jeden Versuch unabhängiger Weise variirt werden kann.

Die Dynamomaschine wird durch kurze, kräftige Leitungen mit den Enden des zickzackförmig ausgespannten Messingsiebwiderstand MM_1 verbunden. Mit denselben Enden des Widerstandes ist (mit dünneren Zuleitungen) ein Instrument verbunden, welches die Spannung am Widerstand unmittelbar anzeigt. Der Maschinenwärter hat dafür zu sorgen, dass dieses Instrument stets dieselbe Spannung anzeigt, d. h. die Geschwindigkeit der Maschine constant bleibt.*) Beträgt die Spannung an den Enden des Widerstandes z. B. 6 Volt und besteht ferner der Widerstand aus 24 gleichen Theilen,

*) Im hiesigen Laboratorium soll die Maschine in der Folge mit einem kleinen Gasmotor betrieben werden.

deren Enden an Klemmen geführt sind, so beträgt die Spannungsdifferenz zwischen je 2 aufeinanderfolgenden Klemmen $^6/_{24} = {}^1/_4$ Volt; wird die Spannung an der ersten Klemme mit Null bezeichnet, so betragen die Spannungen an den folgenden Klemmen $^1/_4$, $^2/_4$, $^3/_4$, 1, $^5/_4$ u. s. w. Volt, das ganze Intervall von 6 Volt wird dadurch in Unterabtheilungen von je $^1/_4$ Volt getheilt.

Wird nun zwischen irgend 2 Klemmen ein electrolytischer Versuch eingeschaltet, dessen Stromstärke klein ist im Verhältniss zu dem im Messingsiebwiderstand circulirenden Strom, so werden die Spannungen an den Klemmen durch diesen Versuch nicht wesentlich geändert; man kann also diesen Versuch zwischen beliebigen Klemmen einschalten, ohne im Hauptkreis etwas zu ändern; auch die Einschaltung von einer Anzahl verschiedener Versuche ändert die Klemmenspannung nicht beträchtlich und die Spannung an einem einzelnen Versuch lässt sich beliebig ändern, ohne dass die übrigen Versuche davon beeinflusst werden.

Bei der von mir benutzten Einrichtung, Figur 23 ($^1/_{10}$ nat. Grösse) ist der Messingsiebwiderstand in 20 gleiche Theile, welche mit 1, 2, 3, 4, u. s. w. bezeichnet sind, getheilt. Wie ich bereits erwähnte, liefert meine Maschine bei 1000 Umdrehungen bis 60 Ampère Stromstärke bei 10 Volt Polspannung. Von den 60 Ampère Stromstärke werden 40 Ampère durch den Widerstand geleitet, so dass 20 Ampère für die electrolytischen Versuche bleiben.

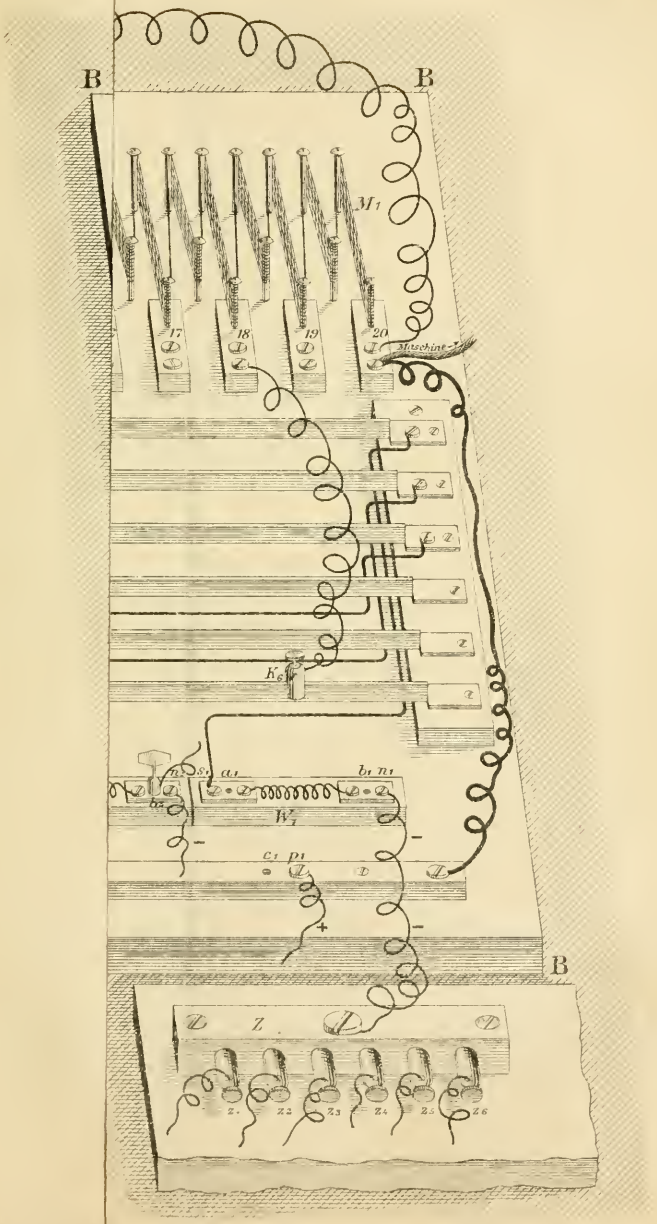
Die Spannungsdifferenz zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Klemmen beträgt $^{10}/_{20} = {}^1/_2$ Volt. Die Spannung an der mit 19 bezeichneten Klemme ist demnach $^1/_2$, an der Klemme 18 = 1, an 17 = $1^1/_2$, an 16 = 2, an 0 = 10 Volt.

Der Maschinenstrom tritt bei der 0 bezeichneten Klemme durch ein starkes Kupferseil ein und an der mit 20 be-

zeichneten Klemme wiederum aus. Auf dem Montagebrett B, B, B, B, sind 6 eiserne, verzinkte T-Schienen mit S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 und S_6 bezeichnet, ferner 6 Widerstände von 0,1 Ohm (um die Stromstärke in jedem einzelnen Versuche bestimmen zu können), mit W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_6, und die Messingschiene M_2 befestigt. Schiene S_1 steht mit W_1, S_2 mit W_2, S_3 mit W_3, S_4 mit W_4, S_5 mit W_5 und S_6 mit W_6, mit Hülfe eines dünneren Drahtes in leitender Verbindung. Man kann nun mittelst der auf den Schienen aufgeschraubten Messingköpfe K_1, K_2 u. s. w. die Verbindung dieser mit den Klemmschrauben 1, 2, 3 u. s. w. bewirken. Wenn man die Einrichtung, wie die Abbildung zeigt, benutzt und in der Weise eintheilt, dass die Klemmen 1, 2 oder 3 mit Schiene S_1, 4, 5 oder 6 mit S_2, 7, 8 oder 9 mit S_3, 10, 11 oder 12 mit S_4, 13, 14, 15 oder 16 mit S_5 und eine der übrigen mit der letzten Schiene in Verbindung gesetzt werden, so ist bei dieser Anordnung die grösste Stromintensität bei W_1 und die geringste bei W_6. Selbstverständlich kann indess jede Schiene mit jeder Klemme verbunden werden.

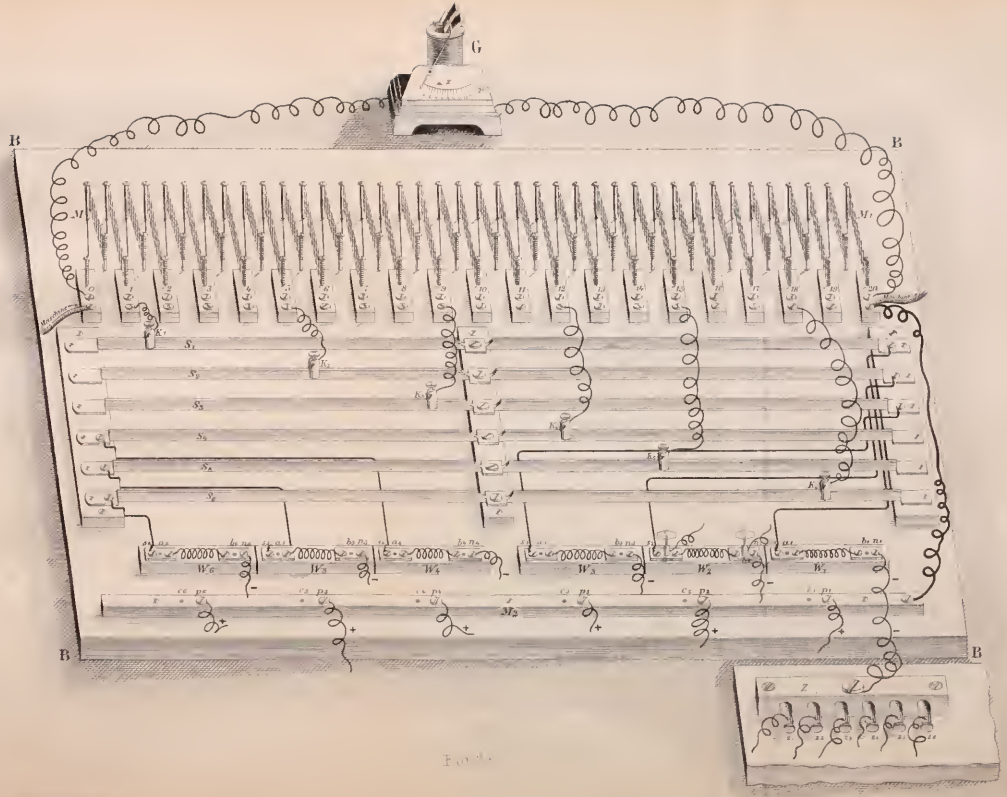
Zur Ausführung von Electrolysen werden nun die zu electrolysirenden Flüssigkeiten, beziehungsweise die dieselben enthaltenden Platinschalen mit einem Pol (negativen) n_1 oder n_2, n_3 u. s. w. (an den Widerstand W_1 oder W_2, W_3 u. s. w.) und mit dem anderen (positiven) Pol p_1 oder p_2, p_3 u. s. w. an die Messingschiene M_2 gelegt, je nachdem also der betreffende Versuch eine grössere oder geringere Stromstärke erfordert.

Man kann nun, wie auch die weiter unten angeführten Belege zeigen, an W_1 oder W_2 u. s. w., beziehungsweise p_1 p_2 u. s. w. mehrere Versuche mit gleicher Stromintensität anlegen. Um die Verbindung mit den Platinschalen bequemer vermitteln zu können, setzt man z. B. n_1 und p_1 mit einem



Verlagsbuchhandlung

Lith. Inst. v. Fr. Wiesner Berlin S.


G
B
B
B
B
M
M
S1
S2
S3
S4
S5
S6
W6
W3
W4
W5
W2
W1
M2
Z

Messingstab z (auf der Abbildung ist nur die Verbindung mit n_1 ausgeführt), auf welchem eine Anzahl von Schraubenköpfen z_1, z_2, z_3 u. s. w. befestigt sind, in Verbindung.

An jeder Schale kann Spannung und Stromstärke gemessen werden. Soll z. B. bei W_2 die Spannung an der Schale gemessen werden, so sind die zum Galvanometer führenden Stöpsel bei b_2 und c_2 einzusetzen; durch Einstecken der Stöpsel bei a_2 und b_2 lässt sich die Spannung an dem Widerstand bestimmen, aus welcher durch Multiplication mit 10 die Stromstärke in Ampère sich ergibt, welche in dem Versuch W_2 herrscht.

Um die Wirksamkeit der beschriebenen Einrichtung zu prüfen, wurde zunächst, mittelst des Torsionsgalvanometers, die Polspannung an den einzelnen Stellen des Messingsiebwiderstandes gemessen.

Ueber die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle Aufschluss.

Widerstand, bezeichnet:	verbunden mit: Klemme, bezeichnet:	Polspannung. Volt.
W_1	1	10,3
„	2	9,9
„	3	9,4
W_2	4	8,95
„	5	8,3
„	6	7,75
W_3	7	7,2
„	8	6,65
„	9	5,95
W_4	10	5,5
„	11	5,05
„	12	4,5
W_5	13	4,0
„	14	3,45

Widerstand, bezeichnet:	verbunden mit: Klemme, bezeichnet:	Polspannung. Volt.
W_5 :	15	2,85
„	16	2.30
W_6	17	1,70
„	18	1,10
„	19	0,56
„	20	0,007

Zur Messung der Stromstärke an den Klemmen 1 bis 20, mit dem Torsionsgalvanometer, wurde eine Zelle mit 150 CC 15 proc. Kupfersulfatlösung unter Anwendung einer Kupferelectrode benutzt*) und die Zelle an dem Widerstand W_6 (zwischen n_6 und p_6) eingeschaltet. Es wurden nun mit der Schiene S_6 successive alle Klemmen (1 bis 20) verbunden und der Ausschlag am Galvanometer abgelesen, während die Stöpsel sich bei a_6 und b_6 befanden. Nach dieser Ablesung wurde noch bei jeder Klemme die Polspannung an der Zelle durch Stöpselung bei b_6 und c_6 gemessen.

Um den Gang der Maschine während der Versuchszeit zu controlliren, wurde p_1 und n_1 an dem Widerstand W_1 durch einen Rheostaten geschlossen und durch Stöpselung bei b_1 und c_1, mit einem zweiten Torsionsgalvanometer die Polspannung an Klemme I (durch Verbindung mit der Schiene S_1) bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle unter der Rubrik I verzeichnet.

Eine zweite Versuchsreihe bezweckte, die Stromstärken aus dem ausgeschiedenen Kupfer zu berechnen.

*) Als Zelle diente eine Platinschale von 9 cm Durchmesser und als positive Electrode ein rundes Kupferblech (von der Form der in Fig. 29 abgebildeten Platinelectrode) von 6 cm Durchmesser und 2 mm Dicke. Der Abstand der Electroden betrug 2,5 cm.

In sechs möglichst gleichen Platinschalen wurden je 150 CC 15procentige Kupfersulfatlösung gegeben und mit Hülfe von Kupferelectroden (vergl. Anmerkung Seite 30) in gleichen Zeiträumen verschiedene Kupfermengen ausgeschieden. Diese Versuche wurden in drei Serien ausgeführt und zwar sind gleichzeitig angestellt: I, IV, VIII, XII, XVI, XIX, ferner II, V, IX, XIII, XVII, XX und III, VI, X, XI, XIV, XVIII.

Unter der Rubrik II bezeichnet A die aus den Kupfermengen berechneten Stromstärken, B einige am Torsionsgalvanometer gemessene Stromstärken und C die gleichzeitig mit dem Torsionsgalvanometer gemessenen Polspannungen.

	I			II		
	Ampère	Volt am Bade	Volt Maschine	A Ampère	B Ampère	C Volt.
Klemme I	18,018	7,90	10,9	15,97		9,2
„ II	15,352	7,40	9,9	14,04		9,0
„ III	13,231	7,10	10,1	10,86	10,8	7,9
„ IV	11,615	6,65	10,1	8,87		7,4
„ V	10,302	6,35	10,3	8.00		7,1
„ VI	9,595	6,01	10,4	6,04		5,5
„ VII	8,383	5,71	10,5			
„ VIII	6,565	5,30	10,6	4,97		5,0
„ IX	5,757	5,10	10,6	4,21	3,8	4,5
„ X	4,747	4,70	11,1	4,03		3,8
„ XI	4,040	4,25	10,9	3,75	3,7	3,1
„ XII	3,838	3,80	11,0	3,54		2,9
„ XIII	3,535	3,40	10,9	3,47		2,5
„ XIV	3,030	2,85	10,9	3,09	2,7	2,3
„ XV	2,520	2,40	11,05			
„ XVI	2,120	1,90	11,0	1,85		1,2

	I			II		
	Ampère	Volt am Bade	Volt Maschine	A Ampère	B Ampère	C Volt.
Klemme XVII	1,560	1,50	11,0	1,35		1,05
„ XVIII	0,759	0,89	10,9	0,76	0,605	0,6
„ XIX	0,396	0,29	11,0	0,54		0,36
„ XX	0,000	0,007	11,1	0,00		0,007.

Folgende 16 Versuche wurden gleichzeitig unter denselben Verhältnissen wie vorhin angestellt. Die unter A aufgeführten Zahlen bezeichnen die in 6,5 Minuten ausgeschiedenen Kupfermengen, unter B sind die mit dem Torsionsgalvanometer gemessenen Polspannungen verzeichnet. Die mit Klammer umschlossenen Zellen waren nebeneinander verbunden.

	A Kupfer	B Volt		A Kupfer	B Volt.
Klemme I an W_1	0,7616 g 0,7415 „ 0,8286 „	7,1	Klemme XII an W_4	0,2648 g 0,2963 „ 0,2652 „	1,8
Klemme IV an W_2	0,6021 „ 0,5716 „ 0,4788 „	5,3	Klemme XVI an W_5	0,1435 „ 0,1470 „	0,9
Klemme VIII an W_3	0,4155 „ 0,3510 „ 0,3535 „	3,3	Klemme XIX an W_6	0,0363 „ 0,0260 „	0,23

Um ein Urtheil über den Werth der Einrichtung zu Zwecken der quantitativen Analyse zu ermöglichen, hat Herr Dr. Rob. Ludwig, Assistent am hiesigen chemischen Laboratorium, auf meine Veranlassung wiederholt zwölf Versuche zu gleicher Zeit ausgeführt. Zu diesen Versuchen wurden Lösungen von Eisen, Kobalt, Zinn, Antimon und Kupfer, welche, wie später ausgeführt wird, wesentlich von einander verschiedene Stromstärken zu ihrer

Ausscheidung bedürfen, an den entsprechenden Klemmen, der Electrolyse unterworfen. Die von Herrn Ludwig erhaltenen Resultate sprechen entschieden zu Gunsten des Apparates und liefern u. A. noch weitere Belege für die Genauigkeit der electrolytischen Methoden überhaupt.

	Angewendet:	Gefunden:
I	0,3546 g Fe_2O_3	0,2479 g Fe = 0,3541 g Fe_2O_3
II	0,3836 „ „	0,2691 „ „ = 0,3844 „ „
III	0,2624 „ Co	0,2619 „ Co
IV	0,2234 „ „	0,2231 „ „
V	0,1145 „ Sn	0,1142 „ Sn
VI	0,2290 „ „	0,2290 „ „
VII	0,2025 „ Sb_2S_3	0,1444 „ Sb = 0,2019 g Sb_2S_3
VIII	0,1890 „ „	0,1348 „ „ = 0,1885 „ „
IX	0,1670 „ „	0,1189 „ „ = 0,1663 „ „
X	0,8374 „ $CuSO_4$	0,2133 „ Cu = 25,47 pCt. (Theorie: 25,39 pCt.)
XI	0,8768 „ „	0,2225 „ „ = 25,31 „
XII	0,7905 „ „	0,1991 „ „ = 25,29 „

Apparate zur Reduction von Stromstärken.

Widerstände.

Um bei Anwendung von Elementen Ströme von beliebiger Stärke zu erzeugen, ist man genöthigt, in den Stromkreis der Batterie einen Widerstand einzuschalten. Wie sich aus dem angewandten Theil des vorliegenden Buches ergiebt, sind die Stromstärken, welche zur Ausscheidung der einzelnen Metalle behufs quantitativer Bestimmung angewendet werden müssen, wesentlich verschiedene. So ist beispielsweise zur Bestimmung von Eisen ein Strom von der Stärke von etwa $1^1/_2$ Ampère, von Zinn ein solcher von annähernd 1 Ampère, von Antimon ein Strom von un-

gefähr 0,15 Ampère erforderlich. Constante Ströme von etwa 0,15 Ampère lassen sich durch Combination von 5 bis 6 Meidinger'schen Elementen erzeugen, während Stromstärken von etwa 0,5, 1, $1^1/_2$ Ampère durch Bildung von Batterien schwierig herzustellen, beziehungsweise constant zu erhalten sind. Bei Anwendung einer Meidinger'schen Batterie zu Antimonbestimmungen u. s. w. bedarf man zur Ausführung mehrerer Analysen zu gleicher Zeit einer ganzen Anzahl dieser Elemente, während man mit Hülfe von 2 Bunsen'schen Elementen unter Anwendung geeigneter Widerstände, jede beliebige Bestimmung oder Trennung ausführen kann. Die Reduction eines Stromes von 2 Bunsenschen Elementen, welche bis 2 Ampère liefern können,*) auf 1, 0,5 oder 0,15 Ampère u. s. w., lässt sich in einfachster Weise durch Einschaltung einer in der Kälte gesättigten Lösung von Zinkvitriol in den Stromkreis bewirken. Da beim Durchgang des Stromes die Lösung polarisirt wird, so füllt man, um die Anwendung eines Commutators zu umgehen, dieselbe in einen Glascylinder von grösserem Querschnitt (etwa solchen von 8,5 cm Durchmesser und 22 cm Länge) und lässt den Strom in einem Versuch bei *a*, Fig. 24, und in einem zweiten Versuch bei *b* eintreten.

Die Handhabung des Widerstandes ist sehr einfach: man nähert die Stange *a* mit dem einen Zinkpol dem Zinkpole *b*, bis die gewünschte Stromstärke erreicht ist. Beim Gebrauch dieser Widerstände muss man von Zeit zu Zeit die Zinkplatten durch Eingiessen von mit Salzsäure versetztem Quecksilber amalgamiren und für Reinhaltung der Contacte bei *a* und *b* Sorge tragen.

---

*) Ueber Messung von Stromstärken siehe weiter unten.

Zur Ausführung von Antimonbestimmungen oder Trennungen desselben von Zinn sind derartige Widerstände gut brauchbar. Handelt es sich aber darum, einen Strom von

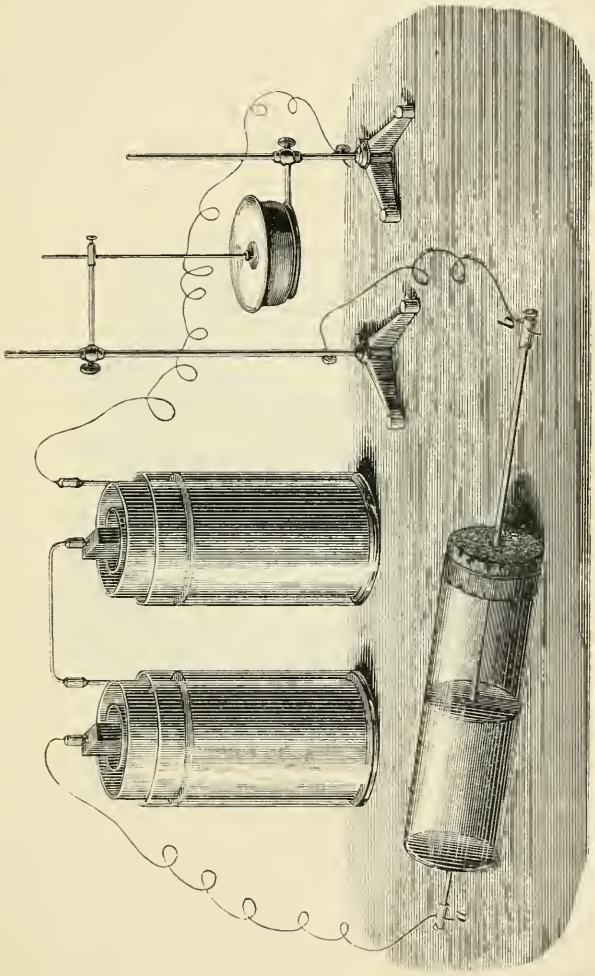


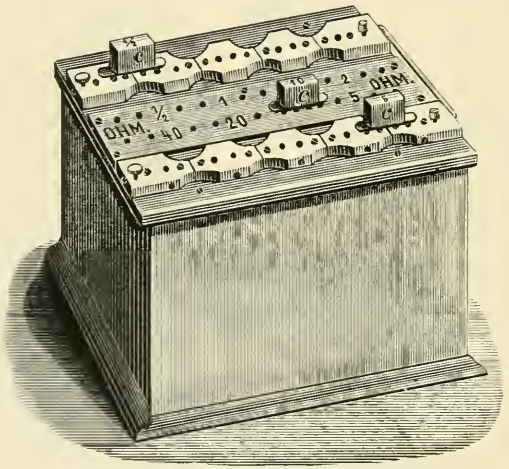
Fig. 24.

etwa 2 Ampère auf 1,5 oder 1 Ampère zu reduciren, so müssen die beiden Zinkpole sehr nahe an einander gerückt

werden, infolge dessen bald Contact durch Ausscheidung von Zink an dem einen Pol eintritt und die Wirkung des Widerstandes aufgehoben wird.

Zur Reduction von Stromstärken überhaupt benutze ich in der Regel Stöpsel-Rheostaten. In der bekannten Construction sind dieselben aber zum Gebrauch im Laboratorium wenig geeignet, da die Stöpsel durch die Säuredämpfe der Elemente oder die Dämpfe im Laboratorium sehr bald angegriffen und hierdurch die eingeschalteten Widerstände ver-

Fig. 25.



ändert werden. Die genannten Apparate besitzen ferner den Fehler, dass die functionirenden Stöpsel gelockert werden, wenn einer oder mehrere derselben ausgeschaltet werden. Beide Fehler lassen sich umgehen, wenn man statt der Stöpsel zur Verbindung der Metallstücke Quecksilbercontacte verwendet. Fig. 25 zeigt die Einrichtung eines solchen Rheostaten.*) Durch Einstecken oder Herausnehmen der

*) Auf meine Veranlassung haben sich Gebr. Fraas in Wunsiedel mit der Construction dieser Apparate befasst.

Contacthäkchen *c* aus den Quecksilbernäpfchen kann man in Intervallen von 0,5 Ohm jeden Widerstand von 0,5 bis 80 Ohm in den Stromkreis einschalten.

Einige Daten über die Wirkung dieser Rheostaten enthält die folgende Versuchsreihe. Es wurde ein durch 3 Bunsen'sche Elemente erzeugter Strom, welcher am Voltameter gemessen 28 CC Knallgas pro Minute lieferte, reducirt durch Einschalten von:

Ohm	auf	CC Knallgas pro Minute
0,5		16
1,0		12,5
1,5		9,75
2,0		7,0
3,0		6,0
4,0		5,0
5,0		4,9
7,5		4,0
10,0		3,5
15,0		2,2
20,0		1,3
30,0		1,1
40,0		0,8
50,0		0,7
60,0		0,6
70,0		0,5
80,0		0,45

Einen Strom von 16 CC Knallgas pro Minute (mit 2 Bunsen'schen Elementen erzeugt) reducirten 40 Ohm auf 0,4 und 80 Ohm auf 0,15 CC Knallgas.

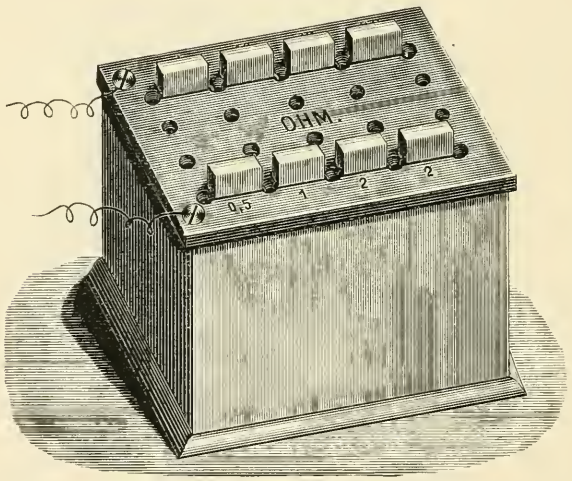
In neuester Zeit wende ich die in Fig. 26 abgebildete vereinfachtere Form von Rheostaten an, bei welchen die Messingstücke ganz fortgelassen sind und der Contact mit

den Neusilber-Drahtrollen direct durch Quecksilber vermittelt wird.

Von der Constanz eines Stromes von 2 Bunsen'schen Elementen mit eingeschaltetem Rheostaten giebt die folgende Versuchsreihe ein Bild. Es wurde behufs Trennung des Antimons von Zinn der Strom von 2 Bunsen'schen Elementen auf 0,6 und 2 CC Knallgas in der Minute reducirt.

Unter A und B sind die Stromstärken der beiden Bunsen'schen Elemente, unter C und D die Stromstärken mit eingeschalteten Rheostaten verzeichnet.

Fig. 26.



A und C sind vor den erwähnten Versuchen, B und D nach denselben (nach Verlauf von etwa 14 Stunden) gemessen.

A	B	C	D		
17	16	0,6	0,3	CC	Knallgas.
24	19	0,6	0,4	„	„
18	11,5	0,6	0,3	„	„
17	15,5	0,6	0,4	„	„

A	B	C	D		
18	11	2	1,5	CC	Knallgas.
20	10	2	1,7	„	„
18	12	2	1,8	„	„
21	12	2	1,8	„	„
19	14	2	1,5	„	„
16	9	2	1,6	„	„
15	9	2	1,5	„	„
16	9	2	1,6	„	„
18	12	2	1,6	„	„
18	12	2	1,75	„	„
14	9	2	1,5	„	„
19	18	2	1,7	„	„
17	12	2	1,6	„	„
25	19	2	1,7	„	„
15	10	2	1,7	„	„
17	9	2	1,4	„	„
16	11	2	1,1	„	„

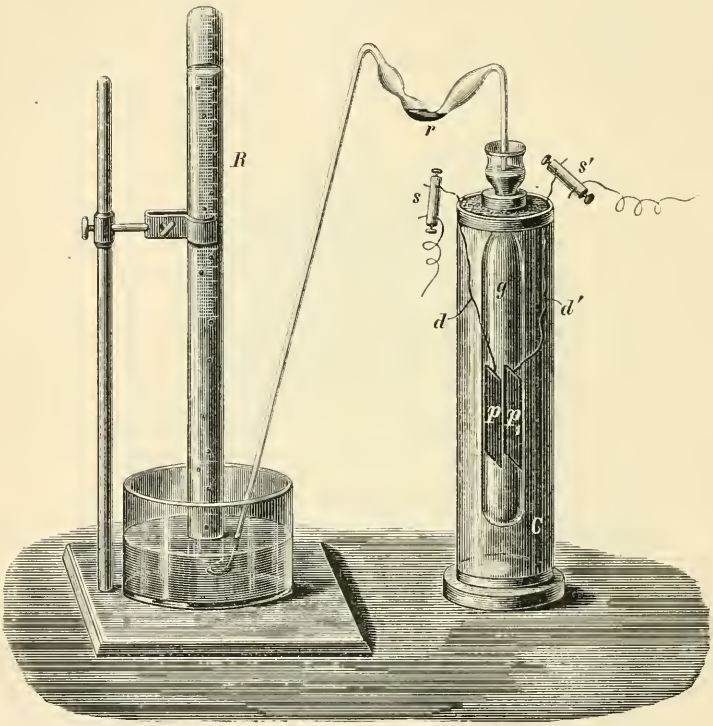
Die Messung der Stromstärke.

Die Einheit der Stromstärke heisst Ampére, die der electromotorischen Kraft heisst Volt und die Einheit des Widerstandes Ohm. In einem Stromkreise, dessen Widerstand gleich ist 1 Ohm, liefert 1 Volt die Stromstärke 1 Ampére. 1 Ohm ist gleich 1,0615 Siemens-Einheiten, S. E. (Quecksilbersäule 1 m lang und 1 qmm Querschnitt bei 0^0). 1 Volt ist gleich 0,95 Daniell (D = electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes). 1 Ampére $= \frac{0{,}85\ D}{1\ S\ E}$; 1 Ampére = 10,436 CC Knallgas bei 0^0 und 760 mm Druck, = 19,69 mg Kupfer = 67,1 mg Silber in einer Minute. Die

in CC Knallgas gemessene Stromstärke giebt mit 0,0958 multiplicirt die Stromstärke in Ampére.

Zur Messung der Stromstärken benutzt man entweder die chemischen oder magnetischen Wirkungen des Stromes. Nach dem ersteren Verfahren wird die Stromstärke einfach durch galvanische Zersetzung des Wassers und Messung

Fig. 27.



der gebildeten Menge von Knallgas bestimmt. Man benutzt hierzu einen besonderen Apparat, das Voltameter, dessen Einrichtung aus Figur 27 ersichtlich ist. In das mit reiner verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,22 theilweise gefüllte cylindrische Gefäss g sind 2 Platinbleche p und

p_1*) an den Platindrähten d und d_1 eingeschmolzen. Zur Abkühlung der verdünnten Schwefelsäure ist das Gefäss in einen grösseren, mit Wasser gefüllten Cylinder C eingesetzt. Die beiden Platindrähte münden in den Polschrauben s und s_1, welche mit der Batterie verbunden werden. Das sich entwickelnde Knallgas passirt die Röhre r, welche eine kleine Menge Wasser enthält, und gelangt dann in die in $^1/_{10}$ CC eingetheilte, mit Wasser gefüllte Messröhre R. Will man mit dem Voltameter Strommessungen ausführen, so sättigt man zunächst das zum Absperren des Gases dienende Wasser mit Knallgas und beobachtet alsdann mit Hülfe einer Secundenuhr die Menge von Knallgas, welche der Strom innerhalb einer Minute oder bei schwächeren Strömen während einer grösseren Zeitdauer erzeugt. Für vergleichende Messungen ist die Reduction des Gasvolumens auf 0^0 und 760 mm Druck erforderlich.

Bedeutet v das beobachtete Volumen des Knallgases, v_1 das auf 0^0 und 760 mm Quecksilber reducirte Volumen, t die beobachtete Temperatur, h den in mm Quecksilber von 0^0 gemessenen Druck, unter welchem das Gas aufgefangen wurde, so ist:

$$v_1 = \frac{v}{1 + 0{,}00367 \,.\, t} \cdot \frac{h}{760}$$

Bezeichnet l die Höhe der Flüssigkeitssäule in mm über der Oberfläche, s die Dichtigkeit der Flüssigkeit, b den Barometerstand, so ist:

$$h = b - l \frac{s}{13{,}6}$$**)

Die andere Art der Messung des Stroms, welche auf

*) In den von mir benutzten Apparaten ist jedes Platinblech 31 mm lang und 13 mm breit, der Abstand der Bleche von einander beträgt 20 mm.

**) 13,6 spec. Gewicht des Quecksilbers.

Ablenkung der Magnetnadel durch den Strom basirt, wird mit Hülfe eines Galvanometers, einer Tangentenbussole, Sinusbussole oder anderer Instrumente ausgeführt.

Um die an der Bussole beobachtete Ablenkung der Nadel in chemischem Maasse auszudrücken, schaltet man mit derselben gleichzeitig ein Voltameter in den Stromkreis ein und beobachtet sowohl die Ablenkung der Nadel a, als das Volumen Knallgas (auf 0^0 und 760 mm reducirt), welches in einer Minute entwickelt wird. Bezeichnet man das Volumen mit v, so hat man den Quotienten $\frac{\text{tang a}}{\text{v}}$, als eine characteristische Grösse für die Bussole.*) Ist der Reductionsfactor der Bussole = R, so ist die Stromstärke J, welche die Ablenkung a hervorbringt,

$$J = R \,.\, \text{tang a}.$$

Werden beispielsweise, bei Einschaltung von Voltameter und Tangentenbussole gleichzeitig, in einer Minute v = 12,3 CC Knallgas entwickelt und beobachtet man den Ablenkungswinkel $a = 15^0\ 30'$, so ist

$$R = \frac{12{,}3}{\text{tang } 15^0\ 30'} = 44{,}35.$$

Wird mit derselben Bussole bei einem anderen Versuch der Ablenkungswinkel $a_1 = 25^0$ beobachtet, so ist die Stromstärke J in chemischem Maasse

$$J = 44{,}35 \text{ tang } 25^0 = 20{,}68.^{**})$$

Ueber das Messen der Stromstärke mit Hülfe des Siemens'schen Torsionsgalvanometers ist Seite 30 das Nöthige mitgetheilt.

*) Man bezeichnet die Stärke eines Stroms, welcher in einer Minute 1 CC Knallgas liefert, mit 1. Ein Strom, welcher in einer Minute v CC Knallgas liefert hat die Stromstärke J = v.

**) A. Winkelmann. Physikalische Lehren (bei Vieweg, Braunschweig).

Bisher haben die Chemiker, welche sich mit electrolytischen Arbeiten beschäftigt haben, die Stromstärken in chemischem Maasse, d. h. in CC Knallgas, ausgedrückt und zur Messung sich fast ausschliesslich des Voltameters bedient. Es ist eine bekannte Thatsache, dass das Knallgasvoltameter zu wissenschaftlichen Messungen ganz unbrauchbar ist, weil es u. A. eine bedeutende Spannung für sich verlangt, welche unter Umständen um vieles grösser ist, als die des Versuchs*). Ferner beziehen sich die bisherigen in der Literatur enthaltenen Angaben durchweg auf Messung des Stroms vor Einschaltung der Zersetzungszelle und nicht, wie es sich von selbst versteht und wie es Seite 29 beschrieben wurde, unter gleichzeitiger Einschaltung von Voltameter (oder Galvanometer) und Zersetzungszelle in den Stromkreis. Wenn ich bei meinen, in den folgenden Blättern niedergelegten experimentellen Arbeiten dieses Verfahren der Stromstärkemessung beibehalten habe, so geschah es der einfachen Ausführung und ganz besonders deswegen, weil die in gedachter Art gewonnene Kenntniss der Stromstärke zu den Zwecken der quantitativen Analyse vollständig genügt. Wie aus dem folgenden hervorgeht, ist zur Ausführung einer quantitativen Bestimmung oder Trennung eine ganz bestimmte Stromstärke nicht erforderlich, es schwankt dieselbe innerhalb gewisser Grenzen, so dass es bei der grössten Zahl der Bestimmungsmethoden auf ein plus oder minus von mehreren Cubikcentimetern Knallgas in der Minute keineswegs ankommt. Nur hierdurch ist es möglich, dass ohne weitere Schwierigkeiten Analysen durch Electrolyse ausgeführt werden können.

*) Vergleichende Angaben mit Knallgasvoltameter sind nur dann möglich, wenn die Platinplatten sowohl gleiche Grösse als gleichen Abstand von einander haben und die Concentration der Säure eine gleiche ist.

Die in den nachfolgenden Blättern enthaltenen Angaben über Stromstärken sind selbstverständlich nur unter der Annahme zutreffend, dass die Wiederholung der Versuche unter möglichst gleichen Verhältnissen (gleiche Grösse und Form der Electroden, gleicher Abstand derselben von einander, annähernde Concentration u. s. w.) ausgeführt werden.

Die Ausführung der Analyse.

Die Ausführung einer quantitativen Analyse durch Electrolyse verlangt vor allen Dingen die Beachtung grösster Reinlichkeit. So wenig es möglich ist, in der Galvanoplastik irgend einen Metallüberzug auf einem Gegenstand zu erzeugen, wenn letzterer nicht vor Einsenkung in's Bad auf das allersorgfältigste gereinigt wurde, ebensowenig ist es möglich, eine quantitative Electrolyse mit Erfolg durchzuführen, wenn nicht die als Katode dienende Metallfläche vorher tadellos gereinigt und entfettet wird. Dasselbe bezieht sich auch auf die Metallcontacte der Elemente, ferner auf die zur Einführung des Stromes dienenden Gestelle u. s. w., da sonst Unterbrechung oder Schwächung des Stroms unvermeidlich ist.

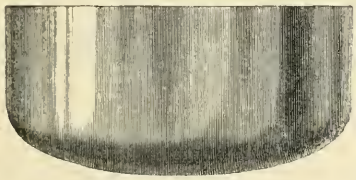
Der Natur der Sache nach erscheint es vortheilhaft, die Oberfläche der Katode möglichst gross zu wählen, da das ausgeschiedene Metall auf derselben besser haften muss. Wenn irgend ein Metall aus einem Lösungsmittel sich in dichter Form ausscheidet, wie dieses bei der Electrolyse von oxalsauren Doppelsalzen der Fall ist, so ist die durch Vergrösserung der Katode vermehrte Aussicht der Oxydation des Metalls von keinem Belang.

Bei der Abscheidung von Superoxyden (z. B. Blei- oder Mangansuperoxyd), welche überhaupt schlechter festhaften,

spielt die Grösse der Electroden, auf welche dieselben ausgeschieden werden sollen, jedenfalls eine grosse Rolle.

Platintiegel zu electrolytischen Fällungen anzuwenden, ist daher nur in den Fällen statthaft, wo es sich um Ausscheidung weniger Milligramme handelt, da, abgesehen von der geringen Oberfläche der Katode, die Entfernung der beiden Electroden von einander nicht genügend ist, um eine Ausscheidung des Metalls in dichter Form zu ermöglichen.

Fig. 28.



Aus diesen Gründen benutze ich als negative Electrode eine dünn ausgeschlagene Platinschale, circa 35—37 g schwer, von 9 cm Durchmesser, 4,2 cm Tiefe und circa 225 CC Inhalt. Die Schale hat die in Figur 28 in $\frac{1}{2}$ nat. Grösse abgebildete Form. Schalen, welche im Laufe der Zeit auf der Innenseite rauh geworden, verkratzt oder verbogen sind, können zur Electrolyse nicht verwendet werden.

Mehrere Metalle scheiden sich in gehämmerten Schalen weniger gut ab, wie in glatten, auf der Drehbank polirten. Wendet man beispielsweise gehämmerte Schalen zur Reduction von Zink aus dem oxalsauren Doppelsalz an, so resultirt nach dem Auflösen des Metalls in Säure stets ein grauer Anflug (vielleicht eine Legirung mit Platin), welcher selbst durch Schmelzen von Kaliumhydrosulfat schwer entfernt werden kann und weitere Bestimmungen von Metallen in der Schale erschwert. Aus letzterem Grunde ist demnach zu empfehlen, tadellos glatt polirte und vor allem gut gereinigte Schalen zur Electrolyse anzuwenden und dieselben ausschliesslich zu dem gedachten Zweck zu reserviren.

Als Anode, positive Electrode, benutze ich ein mässig dickes Platinblech von etwa 4,5 cm Durchmesser, welches an einem ziemlich starken Platindraht leitend befestigt ist (Fig. 29). Man taucht die positive Electrode eben in die 150 bis 170 CC betragende Flüssigkeit ein, so dass der Abstand vom Boden der Platinschale ungefähr 2,5 cm beträgt. Um Verlust zu verhüten, wird die Schale mit einem dünnen, flachen Uhrglas bedeckt, in welchem in der Mitte ein kleines Loch gebohrt ist.

In Figur 24 sind bereits zwei zur Aufnahme von Katode und Anode bestimmte Gestelle abgebildet.*) An den Ring

Fig. 29.

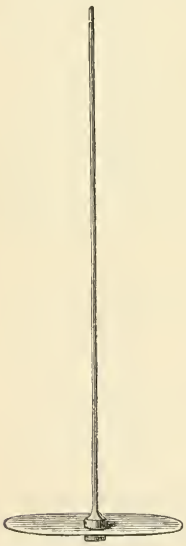
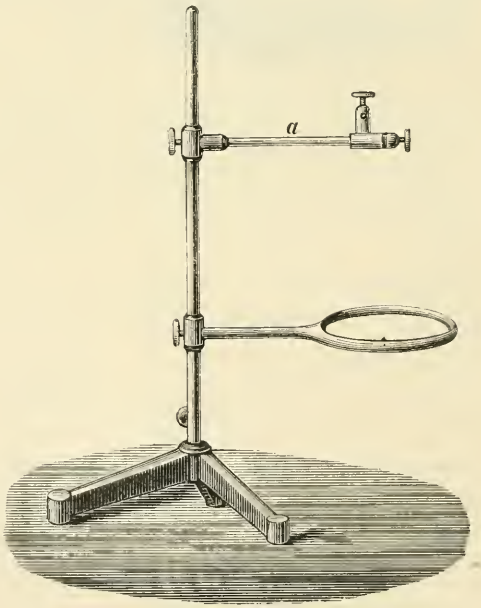


Fig. 30.

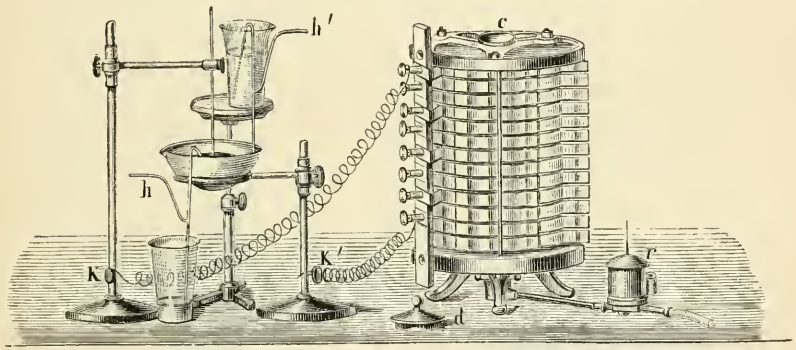


*) Es bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung, dass die Zuführung des Stromes der Batterie etc. nicht mit Hülfe dünner Leitungsdrähte geschehen darf, da dieselben den Strom bedeutend schwächen; es empfiehlt sich Kupferdraht von 2 mm Dicke zu verwenden.

des einen Gestells sind drei kurze Platincontactstifte festgenietet.

An Stelle der zwei für negative und positive Electrode bestimmten Messingstative kann man auch ein einziges Stativ verwenden, Fig 30, welches mit einem Ring für die Platinschale und mit einem zur Aufnahme der positiven Electrode bestimmten, isolirten Arm aus Glas, *a*, versehen ist.*) Ist man genöthigt, ein Metall aus saurer Lösung abzuscheiden, so muss nach beendeter Fällung das Auswaschen des Metalls ohne Unterbrechung des Stromes geschehen.

Fig. 31.



Man giebt dann dem Apparate die in Fig. 31 abgebildete Anordnung. Es stehen die beiden Messingstative k und k_1, von welchen das eine die Platinschale trägt, mit der Clamond'schen Säule, wie die Abbildung zeigt, oder mit einer Batterie oder Maschine in Verbindung; die kleinen Glasheber h und h_1, von gleichen Dimensionen, dienen dazu, nach beendeter Electrolyse das reducirte Metall auszuwaschen, ohne dass der Strom unterbrochen wird.

*) Die ganzen Einrichtungen können durch den Mechaniker des hiesigen chemischen Laboratoriums, G. Meyer, bezogen werden.

Nach vollständigem Auswaschen nimmt man den Heber h_1 aus der Flüssigkeit heraus, lässt den Inhalt der Platinschale abfliessen und entfernt die letzten Reste von Wasser durch wiederholtes Ausspülen der Schale mit absolutem Alkohol.

Anstatt das Auswaschen mit Hülfe von Hebern zu bewirken, kann man auch die Platinschale auf ein Metalldreieck und dieses auf ein Becherglas stellen und nach beendeter Zersetzung die Säure durch einen Strahl Wasser aus der Spritzflasche verdrängen.

Fig. 32.

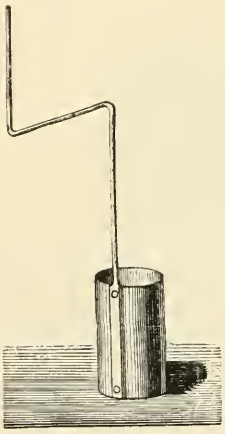
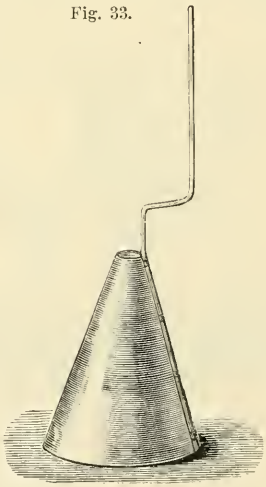


Fig. 33.



Die von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hüttendirection in Vorschlag gebrachten Electroden, welche dort fast ausschliesslich zu Kupferbestimmungen benutzt werden, sind in den Figuren 32 bis 37 abgebildet. Je nachdem grössere oder geringere Mengen eines Metalls zu bestimmen sind, wendet man entweder das in Fig. 32 ($^1/_2$ natürl. Grösse) abgebildete cylinderförmige Platinblech oder den in Fig. 33 ($^1/_4$ natürl. Grösse) abgebildeten Platinmantel an. Als posi-

tive Electrode dient dann entweder ein spiralförmig aufgewundener dicker Platindraht, Fig. 34, oder die in Fig. 35

Fig. 34.

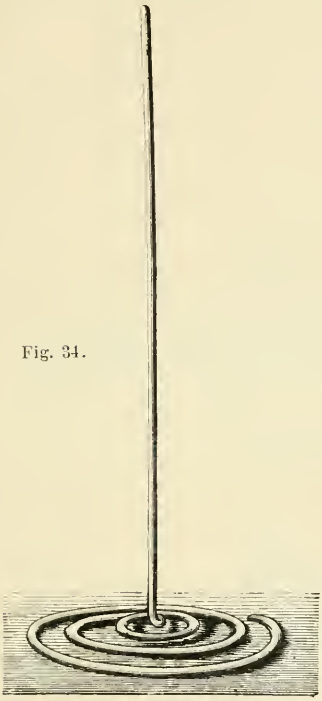


Fig. 35.

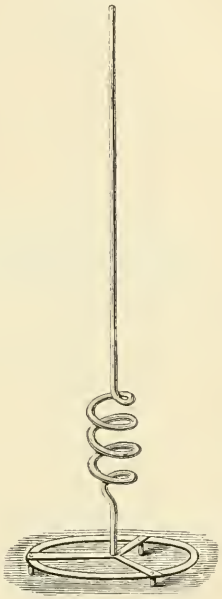
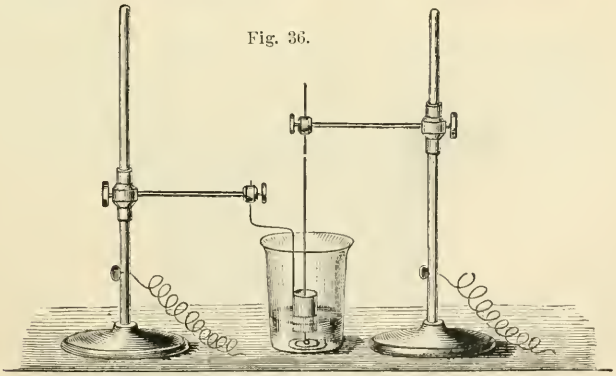
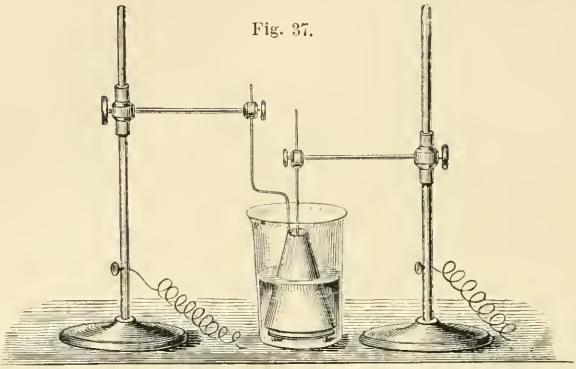


Fig. 36.



abgebildete Electrode. Die Anordnung der einzelnen Theile ist aus den Figuren 36 und 37 leicht ersichtlich.

Fig. 37.



Herpin benutzt zur Ausführung von Electrolysen den in Fig. 38 abgebildeten Apparat. Die auf einem Dreifuss *F*

Fig. 38.

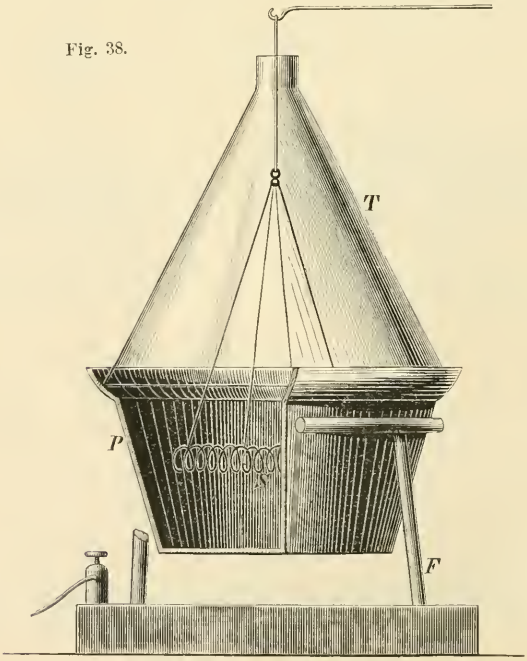
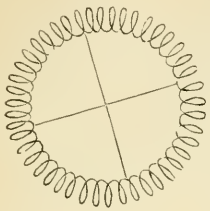


Fig. 39.



ruhende Platinschale *P* wird mit dem negativen Pol, die Platinspirale *S* (in Fig. 39 gesondert abgebildet) mit dem positiven Pole in Verbindung gebracht. Um Verlust durch Spritzen der Flüssigkeit zu vermeiden, ist die Schale mit einem Glastrichter *T* bedeckt.

Riche verwendet als Katode einen an beiden Seiten offenen Platinconus, Fig. 40, welcher die Form eines Tiegels hat und mit einem Bügel versehen ist. Um während der Reduction eine gleichmässige Concentration der Flüssigkeit zu ermöglichen, sind in dem Conus längliche Oeffnungen geschnitten. Der Conus wird in einen Platintiegel eingesenkt, so dass der Abstand 2 bis 4 mm beträgt. Die ganze Anordnung ergiebt sich aus Fig. 41.

Fig. 40.

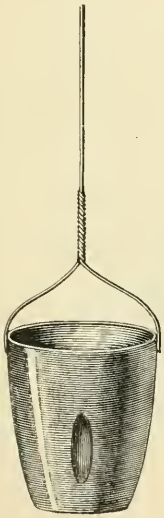
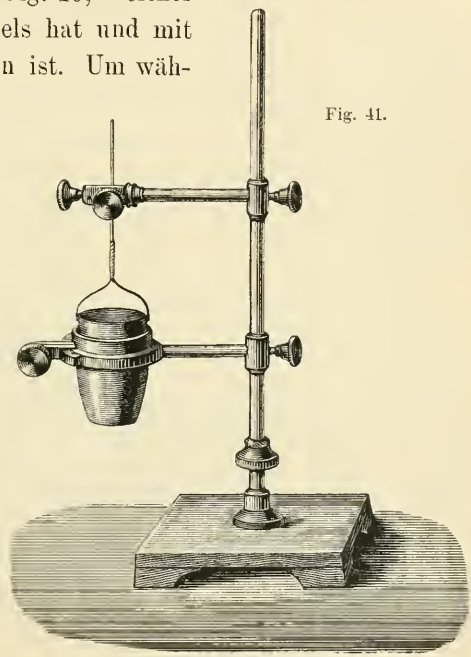


Fig. 41.



Was nun die Ausführung der Electrolyse selbst anbelangt, so sind zur Ueberführung in oxalsaure Doppelverbindungen (siehe Seite 6) Sulfate am geeignetsten, weniger gut sind Chloride, während Nitrate ganz ungeeignet sind. Hat man Chloride angewendet und tritt bei der Electrolyse der Geruch nach Chlor auf, so muss man nach und nach soviel Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit auflösen, bis der Geruch verschwindet. Zur Bildung der Doppelsalze wird bald Kaliumoxalat, bald Ammoniumoxalat und in vielen Fällen auch ein Gemenge beider angewendet.

Da heisse Flüssigkeiten den Strom besser leiten, so wird vielfach die vorher erhitzte Flüssigkeit der Electrolyse unterworfen. In einzelnen Fällen, so z. B. bei der Bestimmung von Antimon, erfordert indess die Ausführung derselben eine Flüssigkeit von gewöhnlicher Temperatur.

Zur Ausführung einiger Bestimmungen und Trennungen empfiehlt es sich, die zu electrolysirende Flüssigkeit fortdauernd auf 70 bis 80° C. zu erhitzen. Welchen Einfluss das Erwärmen auf die Zeitdauer der Electrolyse ausübt, mögen folgende Versuche belegen. Es wurden annähernd gleiche Mengen von Eisen und Nickel unter möglichst gleichen Bedingungen (Stromstärke, Concentration etc.) sowohl aus einer Lösung von etwa 80°, als aus einer solchen von etwa 20° ausgeschieden.

Eisen.

	Angewendet:	Gefunden:	Stromstärke:	Zeitdauer: Stund.	Min.
I.	0,2385 g Fe_2O_3 (kalt electrolysirt)	0,2384 g Fe_2O_3	11 CC Knallgas	4	20
	0,2345 „ „ (warm „)	0,2342 „ „	11 „ „	2	10
II.	0,2246 „ „ (kalt „)	0,2244 „ „	10 „ „	4	10
	0,2369 „ „ (warm „)	0,2369 „ „	10 „ „	2	15

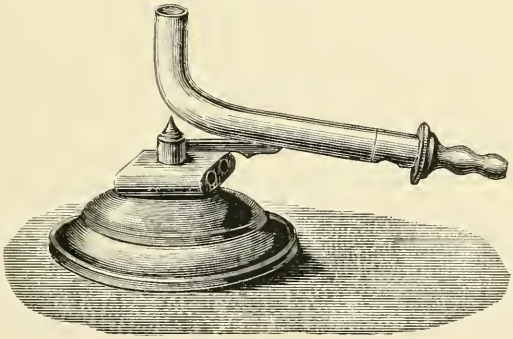
Nickel.

	Angewendet:	Gefunden:	Stromstärke:	Zeitdauer: Stund.	Min.
I.	0,2660 g Ni (kalt electrolysirt)	0,2660 g Ni	13 CC Knallgas	7	25
	0,2660 „ „ (warm „)	0,2659 „ „	13 „ „	2	20
II.	0,2660 „ „ (kalt „)	0,2661 „ „	13 „ „	7	30
	0,2660 „ „ (warm „)	0,2660 „ „	13 „ „	2	20

Aus den vorstehenden Versuchen geht auch hervor, dass bei Anwendung heisser Lösungen die Stromstärke erheblich reducirt werden kann, wenn es auf Beschleunigung der Electrolyse nicht ankommt.

Die im vorliegenden Buche enthaltenen Angaben beziehen sich, wo nicht das Gegentheil bemerkt wurde, auf Lösungen von gewöhnlicher Temperatur.

Fig. 42.



Zur Erwärmung der Flüssigkeit auf etwa 80° (dieselbe darf in keinem Falle zum Sieden erhitzt werden, da sonst das reducirte Metall von der Platinschale abblättert und alsdann nicht bestimmt werden kann) benutzt man Brenner von nebenstehender Form (Fig. 42). Man kann auch die Hülse eines Bunsen'schen Brenners abschrauben und die aus dem zickzackförmigen Einschnitt brennende leuchtende Gasflamme, welche bis auf wenige Millimeter Höhe zu reduciren ist, zur Erwärmung der Flüssigkeit benutzen. Die

Entfernung der Schale vom Brenner muss etwa 15 cm betragen. Um eine gleichmässige Ausscheidung des zu reducirenden Metalls auf allen Punkten der Schale zu ermöglichen, muss gleichmässige Erwärmung der Platinfläche bewirkt werden. Letzteres lässt sich am einfachsten mit Hülfe einer Unterlage von dünnem Asbestpapier erreichen, welches so ausgeschnitten wird, dass die Platincontacte des die Schale tragenden Gestells frei bleiben. Die Anwendung von Asbestpapier verhindert auch, dass die Flüssigkeit leicht in's Kochen geräth.

Bei längerer Einwirkung des Stroms ist das Verdampfen einer kleinen Menge von Flüssigkeit nicht zu vermeiden. Letzteres hat nun zur Folge, dass ein Theil des reducirten Metalls der Einwirkung von Wasserdampf und Luft ausgesetzt wird. Zur Vermeidung der Oxydation des durch Verdampfen blossgelegten Metalls giesst man von Zeit zu Zeit wenig Wasser auf das die Schale bedeckende Glas, so dass das Metall stets von Flüssigkeit bedeckt bleibt.

Nach beendeter Fällung führt man die in der Schale befindliche Flüssigkeit ohne Verlust in ein Becherglas über, spült die Schale nacheinander dreimal mit etwa 5 CC kaltem Wasser und alsdann ebenso oft mit reinem, absoluten Alkohol aus. Die etwa 5 Minuten lang im Luftbade bei 70—90° C. getrocknete Schale lässt man im Exsiccator völlig erkalten und bestimmt deren Gewicht.

Gewichtsbestimmung der Metalle.

Eisen.

Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Kalium- oder Ammoniumoxalat, so entsteht ein intensiv gelbroth gefärbter Niederschlag von Eisenoxyduloxalat, welcher im Ueberschusse des Reagens unter Bildung von Doppelsalz mit gelbrother Farbe löslich ist. Eisenoxydsalze werden durch die genannten Oxalate nicht gefällt, es entsteht bei genügender Menge der letzteren eine mehr oder weniger grüne Lösung von Eisenoxyddoppelsalz. Unterwirft man die Lösung desselben der Electrolyse, so bildet sich zunächst Eisenoxyduldoppelsalz, welches weiter unter Abscheidung von metallischem Eisen zerlegt wird; die grün gefärbte Flüssigkeit geht demnach durch Roth in farblos über. Hiernach ist also die Bestimmung des Eisens in den Lösungen der Oxydulsalze rascher ausführbar als die in den Lösungen der Oxydsalze. Zur Electrolyse ist das Kaliumeisendoppelsalz aus dem Grunde nicht geeignet, weil das durch Zersetzung des Kaliumoxalats entstehende Kaliumcarbonat seinerseits einen Niederschlag von Eisencarbonat erzeugt infolge dessen eine vollständige Reduction unmöglich ist. Die Electrolyse des Ammoniumeisendoppelsalzes geht bei einem genügenden Ueberschusse von Ammoniumoxalat ganz glatt, ohne jede Ausscheidung einer Eisenverbindung,

von Statten. Enthält die Eisenlösung freie Chlorwasserstoffsäure, so ist es zweckmässig, dieselbe durch Eindampfen im Wasserbade zu entfernen.

Freie Schwefelsäure kann man mit Ammoniak neutralisiren, da das sich bildende Ammoniumsulfat die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit nur erhöht. Nitrate werden durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Sulfate oder Chloride übergeführt. Bei der Electrolyse des Ammoniumeisendoppelsalzes macht man die Erfahrung, dass die Reduction der letzten Mengen von Eisen relativ schwerer erfolgt und verhältnissmässig mehr Zeit in Anspruch nimmt. Die quantitative Abscheidung des Eisens lässt sich nun mehr beschleunigen, wenn man statt des Ammoniumdoppelsalzes, ein Gemenge desselben mit Kaliumdoppelsalz der Electrolyse unterwirft. Ist ein Ueberschuss von Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit vorhanden, so ist die Bildung eines Eisencarbonatniederschlages während der Electrolyse vollständig ausgeschlossen. Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die in einer tarirten Platinschale befindliche Eisenlösung zuerst mit 1 bis 3 CC Kaliumoxalat (1 g Salz in 3 Thln. Wasser), verdünnt mit Wasser auf etwa 25 CC, löst unter Erwärmen 3—4 g Ammoniumoxalat*) in der Flüssigkeit auf,**) ver-

*) Ueber die Reindarstellung von Kalium- und Ammoniumoxalat siehe Capitel: Reagentien.

**) Die Mengen von Kalium- und Ammoniumoxalat gelten unter der Annahme, dass 0,2 bis 0,5 g metall. Eisen in Lösung sich befinden. Bezüglich der anzuwendenden Mengen der beiden Salze sei allgemein bemerkt, dass von Kaliumoxalat überhaupt nicht soviel hinzugefügt wird, als nothwendig ist das Eisen in lösliches Doppelsalz überzuführen. Man versetzt also in allen Fällen mit einer zur Bildung des Eisendoppelsalzes unzureichenden Menge von Kaliumoxalat und fügt alsdann etwa die 6 bis 7 fache Menge des Eisens an Ammoniumoxalat hinzu

dünnt mit Wasser auf 150 bis 200 CC, und unterwirft die heisse Lösung der Electrolyse (siehe S. 52). Man leitet die Zersetzung mit einem Strome, von etwa 10 bis 12 CC, Knallgas in der Minute ein, und verstärkt denselben gegen Ende der Reduction auf 15 bis 20 CC Knallgas.

Bei Anwendung von Bunsen'schen Elementen würden zwei, beziehungsweise drei derselben der erwähnten Stromstärke annähernd entsprechen. Zur Erkennung der Endreaction nimmt man mit Hülfe eines Capillarrohres eine geringe Menge der entfärbten Flüssigkeit aus der Schale heraus, säuert mit Chlorwasserstoffsäure stark an und versetzt mit Rhodankalium. Nach beendeter Reduction hebt man die positive Electrode aus der Flüssigkeit heraus, giesst letztere sofort ab und spült die Schale nacheinander dreimal mit kaltem Wasser (jedesmal etwa 5 CC) und dreimal mit reinem absoluten Alkohol aus. Die Schale trocknet man wenige Minuten im Luftbade bei einer Temperatur von 70° bis 90° C. und bestimmt nach dem Erkalten deren Gewicht.

Das ausgeschiedene Eisen besitzt eine glänzende, stahlgraue Farbe; dasselbe haftet sehr fest auf der Schale und kann tagelang der Luft ausgesetzt werden, ohne dass Oxydation eintritt.

Kobalt.

Die electrolytische Abscheidung des Kobalts geht aus der mit einem Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzten Lösung von Kobaltammoniumoxalat sehr glatt von Statten. Das Metall scheidet sich auf der negativen Electrode mit seinen characteristischen metallischen Eigenschaften rasch und festhaftend ab. Man verfährt ähnlich wie vorhin und löst unter Erwärmen in der etwa 25 CC betragenden Flüssigkeit 2 bis 3 g Ammoniumoxalat auf, verdünnt auf 150

bis 200 CC, und electrolysirt mit einem Strome, welcher etwa 8 bis 10 CC Knallgas in der Minute entspricht.

Die rothe Lösung geht hierbei durch Grün in Farblos über. Nach beendeter Reduction (wovon man sich durch Hinzufügen von wenigen Tropfen von Schwefelammonium oder besser Kaliumsulfocarbonat zu einer mit einem Capillarrohr entnommenen kleinen Probe überzeugt) giesst man die Flüssigkeit ab und reinigt die Schale durch Ausspülen mit Wasser und Alkohol (siehe Eisen). Das Metall wird kurze Zeit im Luftbade getrocknet und gewogen.

Nach einer anderen Methode versetzt man die Kobaltlösung mit 40—50 CC Ammoniak, fügt 15—20 CC Ammoniumsulfat (305 g Salz im Liter) hinzu, verdünnt mit Wasser auf 200 CC und electrolysirt mit einem Strome von circa 5 CC Knallgas in der Minute. Die Gegenwart von Chloriden ist der Reduction hinderlich. (Fresenius und Bergmann.)

Nickel.

Die Reduction des Nickels gelingt unter ähnlichen Verhältnissen wie die des Eisens; das Metall scheidet sich aus der mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzten Lösung des entsprechenden Doppelsalzes, unter Anwendung eines Stroms von 12—15 CC Knallgas, als heller dichter Ueberzug auf der negativen Electrode ab. Das Ende der Reduction prüft man entweder mit Schwefelammonium oder mit Kaliumsulfocarbonat und verfährt im Uebrigen wie vorhin.

Nach Fresenius und Bergmann wird das Nickel analog wie das Kobalt, auch aus einer mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Lösung quantitativ als solches ausgeschieden.

Zink.

Dasselbe scheidet sich aus der Zinkammoniumdoppelsalzlösung ebenso leicht und rasch wie die vorhin erwähnten Metalle aus.

Das reducirte Metall besitzt blauweisse Farbe und haftet, wenn auch nicht so fest als Eisen, Kobalt oder Nickel, doch genügend auf der negativen Electrode an. Zur Reduction verwendet man einen 8—10 CC Knallgas in der Minute entsprechenden Strom und ermittelt mit Ferrocyankalium das Ende der Zersetzung. Das ausgeschiedene Metall, welches man in der früher angegebenen Weise mit Wasser und Alkohol reinigt, haftet nach dem Trocknen so fest auf der Schale, dass es nur mit Mühe durch Erwärmen mit Säuren in Lösung zu bringen ist; in der Regel resultirt hierbei ein dunkler Ueberzug, welcher sich nur entfernen lässt, wenn man die Schale glüht und den Rückstand nochmals mit Säure behandelt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, auf die Schale vor dem Tariren eine Schicht von Kupfer, Zinn oder Silber niederzuschlagen.

Beilstein und Jawein fällen das Zink aus der Lösung von Kaliumzinkcyanür. Zu diesem Zweck versetzt man die Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur Entstehung eines Niederschlages und fügt Cyankalium bis zur Lösung desselben hinzu. Zur Reduction sind 4 Bunsen'sche Elemente erforderlich. Da infolge des starken Stroms die Flüssigkeit sich sehr stark erhitzt, so empfehlen die genannten Autoren dieselbe abzukühlen.

Parodi und Mascazzini empfehlen zur Bestimmung des Zinks, die Lösung, welche dasselbe als Sulfat enthält, mit Natriumacetat zu versetzen und mit Citronensäure anzusäuern. Die auf circa 200 CC mit Wasser verdünnte Flüssig-

keit wird der Einwirkung eines Stromes von 4 bis 5 CC Knallgas in der Minute ausgesetzt.

Nach vollendeter Fällung muss die Flüssigkeit ohne Unterbrechung des Stroms mit Hülfe eines Hebers entfernt werden.

Nach Riche reducirt man das Zink aus essigsaurer, Ammoniumacetat im Ueberschuss enthaltender Lösung, welche durch Uebersättigen mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure erhalten wird.

Mangan.

Das Mangan gehört zu denjenigen Metallen, welche durch den Strom zu Superoxyd oxydirt und an der positiven Electrode als solches ausgeschieden werden. Die quantitative Abscheidung als Peroxyd lässt sich aus der Lösung des Kaliummanganoxalats (aus der des Ammoniumdoppelsalzes ist die Fällung nicht vollständig), sowie aus der freie Salpetersäure oder Schwefelsäure enthaltenden Lösung irgend eines Mangansalzes erreichen. Zur Ausführung der ersteren Methode versetzt man die Lösung des Mangansalzes mit Kaliumoxalat in geringem Ueberschuss, verdünnt mit Wasser und electrolysirt mit einem Strome von 9 bis 12 CC Knallgas in der Minute. Kleine Mengen von Superoxyd haften genügend fest an der positiven Electrode, so dass man dasselbe nach Auswaschen mit Wasser durch Glühen der vorher gewogenen Electrode in Manganoxydoxydul überführen kann. Bei grösseren Mengen empfiehlt es sich, die Platinschale zur positiven Electrode zu machen und nach beendeter Fällung*) zu versuchen, ohne Filtration das aus-

*) Zur Ermittelung der Endreaction ist Schwefelammonium ganz ungeeignet, da die Oxalsäure die Fällung als Sulfür sehr verzögert. Man verdampft am Besten eine kleine Probe auf dem Platindeckel und schmilzt mit Kaliumcarbonat.

geschiedene Superoxyd durch Glühen in Oxydoxydul überzuführen. Ist letzteres nicht möglich, so filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht mit heissem Wasser aus und führt das Mangan entweder in Oxydoxydul oder in Sulfat über.

Die vorstehende Methode gestattet, wie weiter unten ausgeführt ist, auch eine Trennung des Mangans von einer ganzen Anzahl von Metallen und gleichzeitige Bestimmung der letzteren.

Zur Abscheidung des Mangans als Superoxyd aus saurer Lösung versetzt man mit wenigen Tropfen Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure. Da die Salpetersäure durch den Strom in Ammoniak umgesetzt wird, so ist besonders wenn es sich um Bestimmung von Mangan neben anderen Metallen handelt die durch Ammoniak fällbar sind, die Schwefelsäure entschieden vorzuziehen.

Aus saurer Lösung kann das Mangan ebenfalls von mehreren Metallen (z. B. Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink) getrennt werden, ohne indess, Kupfer ausgenommen, die Metalle gleichzeitig bestimmen zu können.

Aluminium. Chrom. Uran. Beryllium.

Unterwirft man das Aluminiumammoniumoxalat in der Lösung eines Ueberschusses von Ammoniumoxalat der Einwirkung des Stroms, so wird in dem Maasse, als das Ammoniumoxalat in Ammoniumcarbonat umgesetzt wird, das Aluminium in Form von Hydroxyd aus der Flüssigkeit ausgeschieden. Ist die Oxalsäure oxydirt, so kocht man bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und führt das Hydroxyd durch Glühen in Al_2O_3 über.

Uran verhält sich wie Aluminium.

Das Chromoxydammoniumoxalat wird durch Einwirkung des Stroms unter Bildung von Ammoniumchromat oxydirt. Zur Bestimmung der Chromsäure zersetzt man das Ammoniumhydrocarbonat durch Kochen, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Blei- oder Baryumacetat.

Bei der Electrolyse des Berylliumammoniumoxalats wird unter der Voraussetzung dass eine kalte Lösung angewendet wird, das Beryllium durch das entstehende Ammoniumhydrocarbonat in Lösung gehalten.

Das Verhalten von Aluminium, Chrom, Uran und Beryllium wird, wie weiter unten erörtert, zur Trennung derselben von einander, sowie von allen denjenigen Metallen benutzt, welche aus oxalsaurer Doppelsalzlösung als solche auf der negativen Electrode ausgeschieden werden.

Kupfer.

Zur Reduction des Kupfers aus einer mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzten Lösung darf nur ein schwacher Strom angewendet werden, weil das Metall sich sonst schwammig auf der negativen Electrode ausscheidet und mit Genauigkeit nicht zu bestimmen ist. Die Bestimmung gelingt indess leicht und genau, wenn man zwei Bunsen'sche Elemente nebeneinander, d. h. Zink mit Zink und Kohle mit Kohle verbindet, so dass dieselben wie ein grosses Element wirken. Die Stromstärke dieser Combination entspricht circa 0,1 bis 0,2 CC Knallgas in der Minute.

Man versetzt die Kupferlösung, welche das Kupfer als Sulfat oder Chlorid enthalten kann, mit einem Ueberschuss einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat, so dass das Gesammtvolumen 170 bis 200 CC beträgt, und electrolysirt in der Kälte. Zur Ausscheidung von circa 0,15 g Kupfer sind etwa 12 Stunden erforderlich. Wenn man

gegen Abend die Electrolyse einleitet, so findet man am folgenden Morgen die Fällung beendet. Bezüglich der Erkennung der Endreaction bemerke ich noch, dass das Verhalten des Kupfers gegen Ammoniak bei Gegenwart von Oxalsäure nicht empfindlich genug und besser eine frisch bereitete Lösung von Ferrocyankalium anzuwenden ist.*)

Das Verhalten des Kupfers, aus einer mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten Lösung durch schwache Ströme quantitativ gefällt zu werden, lässt sich zur Trennung desselben von denjenigen Metallen benutzen, welche nur durch stärkere Ströme reducirt werden.

Aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung lässt sich, wie Luckow nachgewiesen hat, das Kupfer ebenfalls quantitativ fällen; die Ausscheidung gelingt ebenso leicht und noch sicherer aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit. Die Fällung aus sauren Lösungen hat indess den Uebelstand, dass das Auswaschen des Kupfers ohne Unterbrechung des Stroms geschehen muss, wodurch eine grössere Menge von Flüssigkeit erhalten wird, welche die Bestimmung anderer in Lösung befindlicher Metalle erschwert.

Die Reduction des Kupfers aus salpetersaurer Auflösung setzt eine bestimmte Menge von Salpetersäure und die Abwesenheit von Chloriden voraus; zu circa 200 CC Flüssigkeit, welche das Kupfer als Sulfat enthält, fügt man 20 CC Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,21 und electrolysirt mit einem Strome, welcher 3 bis 4 CC Knallgas in der Minute am Voltameter liefert.

*) Nach neueren Versuchen lässt sich die Bestimmung des Kupfers innerhalb 4 bis 5 Stunden bewirken, wenn man die zu electrolysirende Flüssigkeit auf 70 bis 80° C. erwärmt und diese Temperatur während der Zersetzung unterhält (siehe S. 52 u. f.). Zur Reduction benutzt man ein einziges Bunsen'sches Element. (Classen, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XVIII, 1796.)

Eine freie Salpetersäure enthaltende Lösung kann auch zur Trennung derjenigen Metalle benutzt werden, welche bei Gegenwart dieser Säure nicht reducirt, oder als Superoxyde auf der positiven Electrode ausgeschieden werden (z. B. Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Eisen; Mangan, Blei). Hierbei ist indess zu beachten, dass die Salpetersäure nach und nach in Ammoniak umgesetzt wird, weshalb bei längerer Einwirkung des Stroms von Zeit zu Zeit Salpetersäure hinzugefügt werden muss. Aus der Lösung des Kupfers in Ammoniumoxalat oder aus einer solchen, welche freie Salpetersäure enthält, kann dasselbe auch bei Anwesenheit von kleinen Mengen von Antimon und Arsen gefällt werden. Ist der Gehalt der letzteren indess einigermaassen bedeutend, so lagert sich bei längerer Einwirkung des Stroms Arsen und Antimon auf das Kupfer ab, infolge dessen die negative Electrode mehr oder weniger dunkel gefärbt erscheint. Um in solchen Fällen das Kupfer bestimmen zu können, glüht man die trockene Electrode kurze Zeit, wodurch das Kupfer oxydirt und Antimon und Arsen verflüchtigt werden. Das rückständige Oxyd löst man in Salpetersäure und wiederholt die Electrolyse. (Mansfeld'sche Hüttendirection.)

Wismuth.

Die Electrolyse bietet insofern Schwierigkeiten, als es nicht gelingt, grössere Mengen des Metalls als festhaftende, dichte Masse auf Platin abzuscheiden.

Man erhält das Wismuth stets in gleicher Form, ob dasselbe aus saurer, aus der oxalsauren Ammoniumdoppelsalz- oder aus einer mit Kaliumtartrat versetzten Lösung gefällt wird. Sorgt man für eine möglichst grosse Fläche und füllt die als negative Electrode dienende Schale fast bis zum Rand, so kann, wenn die Menge von Wismuth nicht

gross ist, das Auswaschen mit Wasser und Alkohol ohne Verlust bewirkt werden. Lösen sich indess hierbei Metalltheilchen von der Schale ab, so müssen dieselben auf gewogenem Filter gesammelt und besonders bestimmt werden.

Zur Ausführung der Electrolyse versetzt man die Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniumoxalat und reducirt in der Kälte, mit einem Strom von etwa 0,1 CC Knallgas in der Minute. Bei der Zersetzung beobachtet man an der positiven Electrode Ausscheidung von Superoxyd, welche indessen langsam wiederum verschwindet. Um das reducirte Metall vor Oxydation zu schützen, ist es nothwendig, die letzten Spuren von Wasser durch reichliches Auswaschen mit absolutem Alkohol zu entfernen.

Thomas und Smith electrolysiren die Lösung des Sulfats mit sehr wenig freier Schwefelsäure in der Kälte durch eine dreizellige Kaliumbichromatbatterie; von welcher Stromstärke geben die Autoren nicht an.

Cadmium.

Das Cadmium kann aus der Cadmiumammoniumoxalat-, sowie aus der Kaliumoxalatdoppelsalzlösung quantitativ abgeschieden werden; letzteres scheint den Vorzug zu verdienen. Man versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss von Kalium- oder Ammoniumoxalat und electrolysirt die auf 170—200 CC verdünnte Lösung heiss unter Anwendung einer Stromstärke, welche etwa 0,2 CC Knallgas in der Minute entspricht. Man muss Sorge tragen, dass während der Electrolyse keine Flüssigkeit aus der Schale verdunstet, event. fügt man von Zeit zu Zeit Wasser hinzu, genügend, um das ausgeschiedene Metall zu bedecken. Die Fällung von etwa 0,2 g Cadmium nimmt 4 bis 5 Stunden in Anspruch; man ermittelt die Endreaction mit Schwefelwasserstoff.

Zur Bestimmung des Cadmiums sind noch andere Methoden in Vorschlag gebracht worden. Smith und Luckow empfehlen, dasselbe aus der Chlorid, Sulfat, oder Nitratlösung, nach vorherigem Uebersättigen mit Natriumacetat, auszuscheiden. Herr Eliasberg, welcher im hiesigen Laboratorium die Methode prüfte, fand dass die Reduction gut von Statten geht, wenn man zu der etwa 100 CC betragenden Lösung circa 3 g Natriumacetat und wenige Tropfen Essigsäure zugiebt und die Electrolyse in der Wärme unter Anwendung eines Stromes von ungefähr 0,6 CC Knallgas in der Minute bewirkt.

Nach Beilstein und Jawein kann die Bestimmung des Cadmiums ähnlich wie die des Zinks ausgeführt werden. Enthält die Lösung freie Säure, so stumpft man dieselbe mit Kalilauge ab und fügt soviel Cyankalium hinzu, bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Zur Reduction benutzen die genannten Autoren eine Batterie von 3 Bunsen'schen Elementen (Stromstärke geben dieselben nicht an) und verdünnen die zu electrolysirende Flüssigkeit derart, dass in circa 75 CC derselben etwa 0,2 g Cadmium enthalten sind. Das Gefäss in welchem die Fällung ausgeführt wird kühlt man während des Versuchs ab.

Blei.

Bei der Electrolyse einer mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzten Bleilösung in der Wärme, mit einem Strome von ungefähr 0,2 CC Knallgas in der Minute, erhält man zwar das Blei mit seinen characteristischen metallischen Eigenschaften festhaftend auf der negativen Electrode, allein dasselbe oxydirt sich theilweise beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol, so dass die Bestimmungen stets zu hoch ausfallen. In einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung

verhält sich das Blei wie Mangan, es wird oxydirt und als wasserhaltiges Superoxyd auf der positiven Electrode ausgeschieden. Enthält die zu electrolysirende Lösung ausser Blei keine anderen Metalle, so muss nach den Angaben von Luckow, dieselbe wenigstens 10 pCt. freie Salpetersäure enthalten; bei Anwesenheit von anderen Metallen (z. B. Quecksilber, Kupfer etc.) findet die vollständige Oxydation auch bei geringerem Gehalt an Salpetersäure statt.

Kleinere Mengen von Bleisuperoxyd haften genügend fest auf der positiven Electrode, um dasselbe nach vorherigem Abwaschen mit Wasser und Trocknen bei 110° C. als solches bestimmen zu können. Bei grösseren Mengen von Blei macht man die Platinschale zur positiven Electrode und verfährt wie vorhin.

Zur Fällung genügt ein Strom von einigen Zehnteln CC Knallgas in der Minute. Man darf nicht ausser Acht lassen, das Auswaschen des Superoxyds ohne Unterbrechung des Stroms zu bewirken, da sonst Verlust entsteht.

May empfiehlt, das abgeschiedene Bleisuperoxyd mit Hülfe eines mit Kautschuckschlauch überzogenen Glasröhrchens von der positiven Electrode in ein kleines, wenig Wasser enthaltendes Becherglas überzuführen. Der filtrirte Niederschlag wird, nachdem das Filter gesondert eingeäschert wurde durch Glühen im Porzellantiegel in PbO übergeführt. Haftet ein Theil des Superoxyds fest auf der positiven Electrode, so führt man dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen der Electrode ebenfalls in Oxyd über. Die Bestimmung des Superoxyds als solches ist jedenfalls vorzuziehen.

Thallium.

Die Eigenschaften des durch Electrolyse erzeugten metallischen Thalliums sind mehr oder weniger mit denen

des Bleies übereinstimmend, weshalb die Bestimmung dieses Metalls nicht empfohlen werden kann.

Aus einer Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, scheidet sich das Thallium an der positiven Electrode als Sesquioxyd aus, welches beim Erhitzen in Tl_2O übergeht und als solches gewogen werden kann.

Silber.

Mit Ammoniumoxalat bildet das Silber einen weissen Niederschlag von Silberoxalat, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich ist. Dieses Verhalten lässt sich zur Trennung des Silbers von denjenigen Metallen benutzen, welche mit Ammoniumoxalat lösliche Doppelsalze bilden. Aus der Lösung in Cyankalium scheidet sich das Silber mit seinen characteristischen, zu quantitativen Bestimmungen sehr vortheilhaften Eigenschaften aus. Liegen unlösliche Silberverbindungen (Silberoxalat, Silberchlorid) zur Analyse vor, so bringt man dieselben mit Cyankalium in Lösung; lösliche Verbindungen versetzt man mit einer zur Bildung des Doppelsalzes genügenden Menge von Cyankalium.

Um das Silber in dichter Form zu erhalten, wendet man einen Strom entsprechend 1,5 bis 2 CC Knallgas pro Stunde an. Nach vollendeter Reduction giesst man die Flüssigkeit sofort ab, reinigt das Silber zunächst durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser, entfernt letzteres mit Alkohol und wägt den im Luftbade getrockneten Rückstand.

Fresenius und Bergmann haben gefunden, dass eine dichte Ausscheidung des Silbers ebenfalls aus einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit bewirkt wird. Zu der Silberlösung fügt man circa 20 CC Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, verdünnt mit Wasser auf ungefähr 200 CC und electro-

lysirt mit einem Strom, welcher 2 bis 2,5 CC Knallgas in der Minute liefert.

Quecksilber.

Aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eines Quecksilbersalzes fällt das Quecksilber bei Anwendung eines Stromes, welcher 0,2 bis 0,5 CC Knallgas am Voltameter liefert, in Form eines Spiegels oder kleiner Kügelchen an der negativen Electrode aus; das Metall haftet recht gut an den Wandungen der Schale und kann ohne jeden Verlust ausgewaschen werden. Das Auswaschen muss indess, um Lösung zu verhüten, ohne Unterbrechung des Stromes geschehen. Das mit Wasser und absolutem Alkohol gereinigte Metall trocknet man kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure und bestimmt dessen Gewicht. Unlösliche Quecksilberverbindungen lassen sich in der Art einfach analysiren, dass man dieselben in angesäuertem Wasser oder in einer verdünnten Kochsalzlösung (etwa 10procentig) suspendirt und wie gewöhnlich electrolysirt.

Platin.

Die Verbindungen des Platins werden durch den galvanischen Strom ausserordentlich leicht unter Abscheidung von Metall auf der negativen Electrode zersetzt. Wendet man zur Electrolyse den Strom von 2 nebeneinander verbundenen Bunsen'schen Elementen an, so geht die Reduction so rasch vor sich, dass das Platin sich als Mohr ausscheidet und in dieser Form nicht bestimmt werden kann. Bei Anwendung eines einzigen Bunsen'schen Elementes scheidet das Metall sich so dicht aus, dass es von gehämmertem Platin nicht zu unterscheiden ist. Es gelingt in gedachter Art leicht, nach und nach grössere Mengen von Platin auf die als negative Electrode dienende Platinschale

gleichmässig aufzulagern, ohne das Aeussere derselben zu verändern.

Zur Bestimmung von Platin in seinen Salzen, kann man die Lösung entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure schwach ansäuern oder auch mit Ammonium- oder Kaliumoxalat versetzen und unter gelindem Erwärmen electrolysiren. Die Ausscheidung des Platins erfolgt in verhältnissmässig kurzer Zeit; es wurde beispielsweise aus einer zu 200 CC mit Wasser verdünnten Platinchloridlösung, welche 0,6 g Platin enthielt, innerhalb 5 Stunden 0,5 g Platin ausgeschieden.

Durch den Strom von einem Bunsen'schen Element wird Iridium aus seinen Lösungen nicht reducirt; es lässt sich das Verhalten zur quantitativen Trennung des Platins von Iridium benutzen.

Palladium.

Die Bestimmung desselben geschieht in analoger Weise wie die des Platins. Wendet man zur Reduction den Strom eines einzigen Bunsen'schen Elementes an, so erhält man das Palladium in schön metallischer Form.

Gold.

Aus der Lösung der Goldverbindungen in Cyankalium scheidet sich das Gold in schön dichter Form aus; man verfährt zur Bestimmung desselben, wie beim Silber angegeben wurde. Da das Gold nur mit Hülfe von Königswasser von der Platinschale entfernt werden kann, so überzieht man dieselbe vorher mit einer dichten Schicht metallischen Silbers.

Antimon.

Aus chlorwasserstoffsaurer Lösung fällt das Antimon als Metall, aber nicht fest haftend aus. Fügt man zu der

Lösung des Trichlorids Kaliumoxalat, so wird das Antimon leicht reducirt, allein das Metall haftet noch weniger fest an der Electrode wie im ersten Falle. Einen festhaftenden Metallniederschlag erhält man auf Zusatz von Kaliumtartrat, jedoch geht hierbei die Ausscheidung zu langsam von Statten.

Sehr gut gelingt die Fällung des Antimons aus den Lösungen seiner Sulfosalze. Wendet man Schwefelammonium zur Bildung des Doppelsalzes an, so darf dasselbe weder freies Ammoniak noch Polysulfide enthalten. Zur Bestimmung verwendet man daher zweckmässig das Ammoniumsulfhydrat, welches man in kleinen Mengen in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Zur Abscheidung darf nur eine kalte Flüssigkeit und kein starker Strom angewendet werden, am Besten dient ein solcher, welcher am Voltameter 1,5 bis 2 CC Knallgas in der Minute liefert. Bei der Electrolyse der mit Schwefelammonium versetzten Antimonlösung scheidet sich oberhalb des Metalls auf der Schale Schwefel ab, welcher sich durch Abspülen mit Wasser nicht entfernen lässt. Beim nachherigen Auswaschen des Metalls mit Alkohol kann man durch Reiben mit dem Finger oder einem mit Alkohol befeuchteten Taschentuche die dünne Schwefellage loslösen, ohne Verlust an Antimon befürchten zu müssen.

Die Anwendung von Schwefelammonium hat aber sonst etwas missliches, da bei Ausführung mehrerer Bestimmungen zu gleicher Zeit der Geruch unerträglich wird. Aus diesen Gründen habe ich eine Reihe von Versuchen mit Natriummonosulfid, Kaliummonosulfid, ferner mit Kalium- und Natriumhydrosulfid angestellt, welche ergeben haben, dass aus den Salzen derselben mit Antimon die Abscheidung des letzteren gut gelingt. Da von den genannten Schwefelalka

lien das Natriumsulfid (Na_2S) den grossen Vortheil bietet, eine Trennung des Antimons von Zinn und Arsen zu ermöglichen, so beziehen sich die nachfolgenden Einzelheiten ausschliesslich auf Anwendung des genannten Salzes*) zur Bestimmung des Antimons.

Es ist aber auch hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass bei Anwesenheit von Polysulfiden des Natriums die Abscheidung des Antimons entweder nicht quantitativ ist oder gänzlich verhindert werden kann. Da nun der Bestimmung des Antimons in der Regel eine Trennung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe vorhergeht, und die Trennung entweder durch Digeriren oder Schmelzen mit Polysulfiden der Alkalien bewirkt wird, so würde die quantitative Bestimmung des Antimons auf electrolytischem Wege nur dann Anwendung finden können, wenn das aus den Sulfosalzen durch eine Säure ausgeschiedene Schwefelantimon zunächst von dem beigemengten Schwefel befreit würde. Hiernach braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass für solche Fälle die Electrolyse keine Vorzüge bieten würde.

In einer a. a. O.**) veröffentlichten Abhandlung über die Anwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der analytischen Chemie habe ich auf die energische oxydirende Wirkung des letzteren hingewiesen und u. A. auch hervorgehoben, dass das genannte Reagens Monosulfide der Alkalien ohne jede Abscheidung von Schwefel in Sulfate überführt. Das Wasserstoffsuperoxyd verhält sich nun gegen die Polysulfide der Alkalien analog wie gegen die Monosulfide derselben.

Fügt man zu einer Lösung von Natriumpentasulfid

*) Die Bereitung desselben siehe Capitel: Reagentien.

**) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. XVI. 1062.

(durch Schmelzen von entwässertem Natriumhyposulfit erhalten) ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd in grossem Ueberschuss und erwärmt, so tritt völlige Entfärbung der dunkelrothen Flüssigkeit ohne Abscheidung von Schwefel ein. Die Methode der Bestimmung des Antimons in den Lösungen der Polysulfide der Alkalien gestaltet sich nun sehr einfach. Handelt es sich z. B. um Bestimmung des Antimons in einer Lösung, welche Polysulfide der Alkalien enthält, so versetzt man mit einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos ist. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd kann es eintreten, dass das Schwefelalkali vollständig zersetzt und Schwefelantimon ausgeschieden wird. Ist die Lösung völlig entfärbt oder hat sich bereits ein Niederschlag von Schwefelantimon in derselben gebildet, so fügt man nach dem Erkalten etwa 10 CC einer gesättigten Lösung von Natriummonosulfid hinzu und electrolysirt die etwa 100 bis 150 CC betragende, kalte Lösung mittelst eines Stromes, entsprechend 1,5 bis 2 CC Knallgas pro Minute. Leitet man die Electrolyse Abends ein, so findet man am folgenden Morgen, also nach 10 bis 12 Stunden, das Antimon quantitativ gefällt. Beträgt die Menge des Antimons in maximo 0,16 g so haftet das Metall als weissgrauer, glänzender Ueberzug fest auf der Schale.

Die Schale mit dem ausgeschiedenen Antimon behandelt man in bekannter Weise mit Wasser und völlig reinem, absoluten Alkohol, trocknet kurze Zeit im Luftbade bei 80 bis 90° C. und wägt.*)

Zur Erzeugung eines constanten Stromes, welcher pro Minute 1,5 bis 2 CC Knallgas liefert, kann man sich einer

*) Classen und Ludwig. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. XVIII. 1104.

aus 4 bis 6 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie oder zweier Bunsen'schen Elementen mit Einschaltung eines Widerstandes bedienen (siehe S. 33).

Zinn.

Zinn lässt sich sehr gut electrolytisch bestimmen, es scheidet sich sowohl aus chlorwasserstoffsaurer, wenig freie Säure enthaltender Lösung als auch aus dem oxalsauren Ammoniumdoppelsalz, sowie aus Schwefelammonium quantitativ als mehr oder weniger heller Niederschlag auf Platin aus. Schwefelnatrium oder Schwefelkalium kann nicht angewendet werden, da aus verdünnter Lösung der entsprechenden Sulfosalze das Zinn nur theilweise, aus concentrirter Flüssigkeit aber gar nicht ausgeschieden wird.

Ersetzt man das Ammoniumoxalat durch das Kaliumsalz, so bietet die Electrolyse Schwierigkeiten, da dann am positiven Pole ein basisches Salz auftritt, welches nicht reducirt wird.

Scheidet man das Zinn aus saurer Lösung ab, so darf beim Auswaschen der Strom nicht unterbrochen werden, eine Vorsicht, welche bei Anwendung von Ammoniumoxalat oder Schwefelammonium wegfällt.

Zur Bestimmung des Zinns aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes versetzt man die von Säure möglichst befreite Flüssigkeit mit Ammoniumoxalatlösung, erwärmt und löst noch 2 bis 4 g Ammoniumoxalat in derselben auf. Die heisse Lösung wird mit einem Strome von 9 bis 10 CC Knallgas pro Minute electrolysirt. Nach etwa 5 Stunden ist die Zersetzung beendet, man giesst alsdann die Flüssigkeit ab und behandelt das Metall wie gewöhnlich.

In der Lösung des Ammoniumsulfosalzes verhält sich das Zinn wie Antimon. Versetzt man die Zinnlösung (event.

nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak) mit ammoniakfreiem Schwefelammonium (man fügt nicht mehr hinzu, als zur Bildung des Sulfosalzes erforderlich ist), verdünnt mit Wasser auf 150 bis 200 CC und electrolysirt mit einem Strom von genannter Stärke, so findet man nach 5 bis 6 Stunden das Zinn quantitativ gefällt. An dem inneren Rande der Schale setzt sich zuweilen oberhalb des ausgeschiedenen Zinns Schwefel so fest an, dass er durch Abspülen mit Wasser nicht entfernt werden kann. Letzteres gelingt jedoch leicht, wenn man nach dem Befeuchten mit Alkohol den Rand mit einem leinenen Tuche sanft abreibt.

Zur Trennung des Zinns von anderen Metallen wendet man in der Gewichtsanalyse nicht selten statt des Schwefelammoniums das Schwefelnatrium an. Um in solchen Fällen das Zinn electrolytisch bestimmen zu können, muss das Schwefelnatrium in Schwefelammonium umgewandelt werden*). Zu diesem Zwecke versetzt man die Flüssigkeit mit circa 25 g reinem, eisenfreien Ammoniumsulfat und erwärmt in der bedeckten Schale sehr vorsichtig, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist; sodann erhält man die Lösung etwa 15 Minuten in mässigem Sieden. Nach völligem Erkalten löst man etwa ausgeschiedenes Natriumsulfat durch Zusatz von Wasser und electrolysirt mit einem Strome von 9 bis 10 CC Knallgas in der Minute.

Arsen.

Arsen lässt sich weder aus wässeriger, noch aus chlorwasserstoffsaurer, noch aus der mit Ammoniumoxalat oder Schwefelalkalien versetzten Lösung quantitativ abscheiden.

*) Das Schwefelnatrium kann durch Schwefelkalium bei der Trennung von anderen Metallen nicht ersetzt werden, da letzteres bei der Umsetzung zu Schwefelammonium schwerlösliches Kaliumsulfat liefert.

Aus wässeriger wie aus oxalsaurer Lösung wird ein Theil zu Metall reducirt, während in chlorwasserstoffsaurer Lösung bei genügender Dauer der Einwirkung des Stroms alles Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt wird.

Das Verhalten des Arsens (als Arsensäure in Lösung) in einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium gestattet, wie weiter unten gezeigt wird, eine quantitative Trennung desselben von Antimon.

Kalium. Ammoniak. (Stickstoff.)

Zur Bestimmung von Kalium und Ammoniak in den Salzen beider wird bekanntlich in der Art verfahren, dass man dieselben in Kalium- resp. Ammoniumplatinchlorid überführt und das Gewicht der bei 110° C. auf gewogenem Filter getrockneten Niederschläge ermittelt. Diese Methode, welche bei der Trennung des Kaliums von Natrium nicht zu umgehen ist, schliesst viele Uebelstände in sich. Es ist daher vorzuziehen, die Platinsalze in Wasser zu lösen und das Platin zu bestimmen.

Hierzu verfährt man wie Seite 69 angegeben wurde.

Trennung der Metalle.

Eisen und Kobalt.

Zur Bestimmung beider Metalle electrolysirt man die Lösung der oxalsauren Doppelsalze mit Hülfe eines Stromes von 10 bis 12 CC Knallgas pro Minute und ermittelt sowohl die Summe von Eisen und Kobalt als auch das Eisen titrimetrisch.

Zur Ausführung versetzt man die Lösung mit 1 bis 3 CC Kaliumoxalat (1 : 3), fügt je nach der Menge der angewandten Substanz 2 bis 4 g Ammoniumoxalat hinzu, erwärmt und electrolysirt. Die Electrolyse ist je nach der Menge in 3 bis 5 Stunden beendet. Hat man das Gewicht von Eisen und Kobalt festgestellt, so löst man den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure (man übergiesst mit verdünnter Schwefelsäure und fügt nach und nach concentrirte Säure hinzu, so dass sich die Flüssigkeit erhitzt) und titrirt das Eisen in der Platinschale mit Kaliumpermanganat. Um die rothe Farbe des Kobaltsulfats zu compensiren, fügt man vorher die nöthige Menge von Nickelsulfat hinzu. Das Ende der Reaction lässt sich leicht erkennen.

Den Rückstand von Kobalt und Eisen kann man auch in Chlorwasserstoffsäure lösen, das Eisen mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren und nach Verjagen des Ueberschusses durch Kochen mit Zinnchlorür titriren.

Eisen und Nickel.

Die Methode zur Bestimmung ist genau wie die vorige. Eisen und Nickel scheiden sich in Form einer schönen, weissen Legirung aus, welche von Platin kaum zu unterscheiden ist. Die Legirung ist ausserordentlich widerstandsfähig gegen Säuren und wird von verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nur sehr langsam angegriffen.

Um das Eisen in derselben zu bestimmen, muss man den Niederschlag in der Schale mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erwärmen, und, falls das Eisen mit Permanganat titrirt werden soll, die Lösung mit nascirendem Wasserstoff reduciren. Einfacher ist die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren und nach Verjagen des Ueberschusses das gebildete Eisenchlorid mit Zinnchlorür zu titriren.

Eisen und Zink.

Unterwirft man die oxalsauren Doppelsalze von Eisen und Zink der Electrolyse, so scheidet sich nicht eine Legirung beider, sondern zuerst Zink mit wenig Eisen auf der negativen Electrode ab. Die Electrolyse geht ganz glatt von statten und lässt sich die Summe beider Metalle leicht ermitteln, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt. Bei höherem Gehalt an Zink beobachtet man bei fortschreitender Electrolyse, dass das Zink sich unter lebhafter Gasentwickelung wieder löst und gleichzeitig ein Eisenoxydniederschlag entsteht.

Bei höherem Zinkgehalt braucht man nur eine abgewogene Menge eines reinen Eisensalzes, z. B. Eisenammoniumsulfat, welches $^1/_7$ seines Gewichts an Eisen enthält, in der zu electrolysirenden Flüssigkeit aufzulösen, um die Bestimmung beider Metalle in allen Fällen ausführen zu können.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Aluminium.

Unterwirft man eine mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung, welche die genannten Metalle enthält, in der Kälte der Electrolyse unter Anwendung eines Stromes von 10 bis 12 CC Knallgas in der Minute, so scheiden sich zuerst Eisen, Kobalt, Nickel oder Zink bezw. alle vier Metalle auf der negativen Electrode ab, während das Aluminium so lange in Lösung bleibt, als die Menge von Ammoniumoxalat grösser ist, als die des gebildeten Ammoniumcarbonats. Tritt schliesslich eine Fällung von Aluminiumhydroxyd ein, so ist die Lösung fast frei von den anderen Metallen. Man prüft nun von Zeit zu Zeit mit Hülfe eines Capillarrohrs eine kleine Menge der Lösung mit Schwefelammonium oder einem anderen, früher genannten Reagens auf eines der Metalle und unterbricht den Strom, sobald keine Reaction mehr eintritt.

Zur Ausführung versetzt man die wässerige oder schwachsaure event. mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Sulfate (Chloride sind weniger geeignet) mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss, so dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit 170 bis 200 CC beträgt, und fügt event. unter gelindem Erwärmen noch soviel festes Ammoniumoxalat hinzu, dass auf 0,1 g der Metalle 2 bis 3 g Ammoniumoxalat kommen. Wenn die Temperatur der zu electrolysirenden Lösung nicht höher als etwa 40° C beträgt, so kann man dieselbe direct electrolysiren, da sie sich bei Anwendung der gedachten Stromstärke nach und nach abkühlt.

Man thut nicht gut, den Strom länger als nothwendig ist zur Reduction von Eisen, Kobalt, Nickel und Zink einwirken zu lassen, da sonst ein grosser Theil von Aluminium als Hydroxyd gefällt wird und sich theilweise so fest auf

die negative Electrode ablagert, dass dasselbe nicht entfernt werden kann.

In einem solchen Falle ist man genöthigt, das Aluminiumhydroxyd durch Ansäuern mit Oxalsäure in Lösung zu bringen und, falls man zu viel Säure hinzugefügt hat, zu electrolysiren, bis die letzten Mengen der in Lösung übergegangenen Metalle reducirt sind.

Man giesst, ohne den Strom zu unterbrechen, die Oxalsäure nach und nach auf das die Platinschale bedeckende Glas, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und der Aluminiumniederschlag gelöst ist.

Ist die Menge des Aluminiums nicht grösser als die der anderen Metalle, so giebt die Methode ohne Weiteres gute Resultate. Im anderen Falle löst man den entstandenen Aluminiumhydroxydniederschlag, ohne den Strom zu unterbrechen, durch vorsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure wiederum auf und electrolysirt neuerdings bis die zu trennenden Metalle vollständig gefällt sind.*) Um das Aluminium in der vom Eisen, Kobalt etc. abgegossenen Flüssigkeit zu bestimmen, erhitzt man dieselbe in einer Porzellanschale zur Entfernung des Ammoniaks, filtrirt den Niederschlag ab und führt das Aluminiumhydroxyd durch Glühen in Al_2O_3 über.

Bezüglich der Reduction des Aluminiumoxyds zu Metall, behufs quantitativer Bestimmung des letzteren bemerke ich

*) Nach neueren Versuchen (Classen, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVIII. 1795) gelingt die Trennung ohne Weiteres, wenn man Sorge trägt, dass das Ammoniumoxalat nicht unnöthigerweise zersetzt wird. Letzteres erreicht man einfach dadurch, dass man die mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung in der Kälte electrolysirt und keine Ströme anwendet, welches die oxalsauren Doppolsalze mit stürmischer Heftigkeit zersetzen. Bei Anwendung eines Stromes von 10—12 CC Knallgas scheidet sich kein Aluminiumhydroxyd aus.

noch, dass hierauf hinzielende Versuche ohne Ergebniss geblieben sind.

Eisen von Mangan.

Eine Lösung von Ammoniumoxalat zersetzt sich, wie bereits in der Einleitung erörtert wurde, unter Einwirkung des galvanischen Stroms hauptsächlich in Wasserstoff und Ammoniumhydrocarbonat. Letzteres zerfällt wiederum partiell in Ammoniak, welches zum grössten Theile in der Flüssigkeit absorbirt bleibt, und in Kohlensäure. Bei der Electrolyse einer heissen Lösung von oxalsaurem Ammonium wird in Folge Dissociation des letzteren das durch den Strom erzeugte Ammoniumcarbonat zum Theil neutralisirt; es findet an der positiven Electrode eine sehr lebhafte Entwickelung von Kohlensäure statt.

Electrolysirt man die Lösung der oxalsauren Doppelsalze von Eisen und von Mangan, ohne vorher einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat hinzuzufügen, so tritt an der positiven Electrode sofort die charakteristische Färbung der Uebermangansäure auf, und es scheidet sich nach und nach Mangansuperoxyd auf der positiven und Eisen auf der negativen Electrode ab. Wenn man die Electrolyse in gedachter Art ausführt, so gelingt es nicht, beide Metalle quantitativ zu trennen, da das sich bildende Superoxyd erhebliche Mengen von Eisenhydroxyd mit niederreist. Die quantitative Trennung beider Metalle ist nur möglich, wenn man die Bildung von Mangansuperoxyd so lange verhindert, bis die grösste Menge des Eisens reducirt ist. Electrolysirt man nun eine Lösung von Eisen-Manganoxalat, welche einen grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammonium enthält, in der Kälte, so fällt erst dann eine grössere Menge eines Manganniederschlages aus, wenn die Hauptmenge des oxalsauren Ammoniums zersetzt ist. Bei der Electrolyse

des genannten Doppelsalzes ist die Ausscheidung von Mangansuperoxyd überhaupt nur gering, erst bei reichlicher Bildung von Ammoniumcarbonat bezw. Ammoniak tritt, infolge Einwirkung der Letzteren auf das Mangandoppelsalz, eine bedeutendere Menge Niederschlag (ein Gemenge von Superoxyd mit Oxyd) in der Flüssigkeit auf.

Die starke Dissociation des Ammoniumoxalats in der Wärme giebt demnach ein einfaches Mittel an die Hand, die Bildung eines Manganniederschlages bei der Electrolyse zu vermeiden oder doch wesentlich zu beeinträchtigen. Wenn man eine mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisen und Mangan (zur Ueberführung in oxalsaure Doppelsalze verfährt man, wie beim Eisen Seite 55 angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass 5 bis 6 g Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit gelöst werden) unter Erwärmen (siehe S. 53) mit einem Strom von 10—12 CC Knallgas in der Minute electrolytisch zersetzt, so gelingt es ohne Weiteres eine scharfe Trennung von Mangan zu erzielen, da selbst bei hohem Mangangehalte nur ein geringer Theil desselben als Superoxyd auf der positiven Electrode ausgeschieden, und die electrolysirte Flüssigkeit selbst kaum getrübt wird.

Nach beendeter Reduction giesst man die Flüssigkeit ab, reinigt die Schale durch mehrmaliges Ausspülen mit Wasser und entfernt letzteres, sowie Spuren eines Superoxydniederschlages mit Alkohol, indem man event. die Schale mit dem kleinen Finger der rechten Hand sanft abreibt.

Die Ausführung der Methode ist so einfach, dass selbst der Ungeübteste leicht scharfe Resultate erhält. Ich habe, um mich hiervon zu überzeugen, die Methode von einem Studirenden, Herrn Neu ausführen lassen, welcher bis dahin überhaupt noch nicht quantitativ gearbeitet hatte. Herr Neu

erhielt Zahlen, welche nur um 0,05 pCt. von der eingewogenen Substanz differirten.

Wie schon bei der quantitativen Bestimmung des Mangans als Superoxyd angegeben wurde, ist die Fällung desselben aus einer Lösung in Ammoniumoxalat nicht quantitativ. Um dasselbe vollständig auszuscheiden, kocht man die Flüssigkeit, welche den Manganniederschlag suspendirt enthält, zur Zersetzung des durch Electrolyse gebildeten Ammoniumhydrocarbonats auf Zusatz von reiner Kali- oder Natronlauge in einer Porzellanschale, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht, fügt alsdann Natriumcarbonat und dann wenig Natriumhypochlorid oder besser Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Das Mangansuperoxyd setzt sich rasch zu Boden und kann gleich filtrirt werden. Den Niederschlag wäscht man am Besten mit heissem Wasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat hinzufügt, aus und führt denselben entweder durch Glühen in Manganoxydoxydul (Mn_3O_4) oder, was vorzuziehen ist, in Mangansulfat ($MnSO_4$) über.

Zur Ausführung des letzteren Verfahrens befeuchtet man den Niederschlag im Tiegel mit wenig reiner, concentrirter Schwefelsäure und erhitzt ganz schwach, so dass der Boden des Tiegels kaum rothglühend erscheint.

Will man das Mangan als Schwefelmangan abscheiden, so kocht man die Flüssigkeit zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats, neutralisirt den Rest von Ammoniak mit Salpetersäure und fällt mit Schwefelammonium. Das Schwefelmangan wird entweder als solches durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt, oder, was einfacher ist, durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Mangansulfat übergeführt.

Nickel von Mangan.

Die Trennung wird genau wie vorhin ausgeführt.

Kobalt und Zink von Mangan.

Kobalt und Zink sind wenig geeignet, um unter Erwärmung der Flüssigkeit reducirt zu werden, da bei Anwendung eines Stromes von etwa 10 CC (eine Stromstärke, welche die Reduction in der Kälte leicht bewirkt) die Metalle sich schwammig und nicht festhaftend ausscheiden. Handelt es sich daher um Trennung der beiden Metalle von Mangan, so vollführt man die Electrolyse der Lösung der Doppelsalze (dieselben werden wie vorhin gebildet) bei gewöhnlicher Temperatur. Bei geringerem Mangangehalte geht die Trennung ebenso schnell als genau vor sich. Bei grösserem Gehalt ean Mangan dauert die Reduction länger; man ist dann, um eine vollständige Trennung zu erzielen, genöthigt das ausgeschiedene Superoxyd ohne Unterbrechung des Stroms in Oxalsäure zu lösen und den Strom neuerdings einwirken zu lassen. Hierzu verfährt man, wie oben zur Trennung des Aluminiums von Eisen etc. angegeben wurde.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan und Aluminium.

Man verfährt genau wie vorhin. Nach beendeter Reduction kocht man die Lösung, welche den Manganniederschlag enthält, mit einem Ueberschuss von Natronlauge, fügt noch wenige Cubikcentimeter Natriumhypochlorid oder Wasserstoffsuperoxyd hinzu und filtrirt das Mangansuperoxyd sofort ab.

Im Filtrate wird das Aluminium nach vorherigem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und wie gewöhnlich als Aluminiumoxyd bestimmt.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom.

Unterwirft man eine mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzte Lösung, welche das Chrom als Oxyd be-

ziehungsweise als Chromoxydammoniumoxalat enthält der Electrolyse, so geht das Chromoxydsalz vollständig in chromsaures Salz über. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen, Kobalt u. s. w. werden dieselben zuerst als solche auf der negativen Electrode abgeschieden; die Metalle zeichnen sich alsdann durch besonders lebhaften Glanz aus.

Nach beendeter Fällung kocht man zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats, reducirt die Chromsäure zu Oxyd durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol und fällt das Chrom mit Ammoniak als Hydroxyd. Letzteres wird in bekannter Weise in Cr_2O_3 übergeführt und als solches bestimmt.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom und Aluminium.

Zur Trennung verfährt man wie vorhin. Zur Bestimmung von Aluminium neben Chrom kocht man die abgegossene Flüssigkeit bis dieselbe nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt das Aluminiumhydroxyd ab und fällt im Filtrate das Chrom wie oben angegeben.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan, Chrom und Aluminium.

Man verfährt im wesentlichen wie vorhin. Ist die gelbe Färbung der Chromsäure eingetreten, so giesst man die Flüssigkeit ab, kocht zur Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats, fällt heiss mit Natronlauge und fügt wenig Natriumhypochlorid oder Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Der Mangansuperoxydniederschlag enthält stets etwas Chrom beigemengt. Man löst denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Fällung mit Natronlauge und einem oxydirenden Reagens. In der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chrom wie oben angegeben bestimmt.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Uran.

Die Trennung von Uran beruht auf demselben Prinzip wie die von Aluminium. Zur Ausführung derselben bedarf man eines grossen Ueberschusses von Ammoniumoxalat, um das Uran als Doppelsalz in Lösung zu halten, bis die betreffenden Metalle reducirt sind. Man reducirt mit einer Stromstärke, welche 10 bis 12 CC Knallgas in der Minute entspricht; bei stärkeren Strömen kann es, besonders wenn es an Ammoniumoxalat fehlt, eintreten, dass das Uran, infolge starker Erhitzung der Flüssigkeit und hierdurch bedingter Zersetzung des sich bildenden Ammoniumhydrocarbonats, als Hydroxyd ausfällt. Die Uranlösung wird nach Bestimmung der Metalle durch weiteres Electrolysiren von Oxalsäure befreit und schliesslich das Ammoniumcarbonat durch Erhitzen zersetzt. Um den ausgeschiedenen, fein vertheilten Uranniederschlag für die Filtration geeignet zu machen, versetzt man mit Salpetersäure, erhitzt bis zur vollständigen Lösung und fällt mit Ammoniak. Das Uranhydroxyd wird durch Glühen im Wasserstoffstrome in Uranoxydul übergeführt.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom und Uran.

Die Trennung beruht auf Abscheidung von Eisen, Kobalt, Nickel und Zink aus der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze als solche und auf Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure durch den Strom. Das Uran wird hierbei als Hydroxyd ausgeschieden, während das Chrom als Ammoniumchromat in Lösung bleibt. Um die quantitative Trennung des Chroms von Uran zu ermöglichen, muss die Electrolyse bis zur vollständigen Oxydation der Oxalsäure fortgeführt werden. Die electrolysirte Flüssigkeit wird zur Zersetzung des gebildeten Ammoniumhydrocarbonats gekocht

und 6 Stunden stehen gelassen. In dem vom Uran befreiten Filtrate wird das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt.

Mangan von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Alkalien.

Die Fällbarkeit des Mangans durch den Strom als Superoxyd gestattet leicht eine Trennung desselben von den anderen Metallen. Bei der Fällung des Calciums als Oxalat aus einer Lösung, welche Mangan enthält, scheidet sich bekanntlich stets ein Theil des letzteren als oxalsaures Mangan mit dem Calcium aus.

Die Menge von Mangan in dem geglühten und gewogenen Niederschlage ($CaO + Mn_2O_3$) lässt sich nun leicht bestimmen, wenn man denselben in Salpetersäure löst und electrolysirt. (Siehe Mangan).

Eisen und Beryllium.

Die Trennung beider bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten, wenn man mit Hülfe von Ammoniumoxalat ohne Kaliumoxalat lösliche Doppelverbindungen herstellt, für einen Ueberschuss an Ammoniumoxalat Sorge trägt und das Eisen durch einen Strom von 10 bis 12 CC Knallgas in der Minute abscheidet. Stärkere Ströme sind aus dem Grunde nicht anzuwenden, weil hierdurch die Flüssigkeit erhitzt und das durch Electrolyse sich bildende Ammoniumhydrocarbonat, welches das Beryllium in Lösung hält, zersetzt wird. Es ist alsdann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Berylliumhydroxyd ausfällt, ehe das Eisen durch den Strom reducirt wird. Die Bestimmung von Beryllium in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit ist sehr einfach; man kocht die Lösung zur Zersetzung des sauren Ammoniumcarbonats und setzt das Erhitzen so lange fort, bis die Flüssigkeit nur

noch schwach nach Ammoniak riecht. Das Berylliumhydroxyd wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und durch Glühen im Platintiegel in Be_2O_3 übergeführt.

Eisen von Beryllium und Aluminium.

Man verfährt genau wie vorhin. Ist das Eisen reducirt, so giesst man die Flüssigkeit in eine andere Platinschale und setzt die Electrolyse mit einem Strom von 10 bis 12 CC Knallgas fort, bis alle Oxalsäure zersetzt und das Aluminium als Hydroxyd gefällt ist. In der filtrirten Flüssigkeit wird das Beryllium durch Kochen als Hydroxyd ausgefällt.

Rathsam ist es, das Aluminiumhydroxyd nochmals zu lösen und die Electrolyse nach vorheriger Ueberführung in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz zu wiederholen.

Eisen und Zirkon.

Die Trennung und Bestimmung des Zirkons wird genau wie die von Beryllium ausgeführt.

Eisen und Vanadin.

Die Trennung geht ebenso glatt wie die des Eisens von Beryllium von statten.

Eisen, Mangan und Phosphorsäure.

Man verfährt zunächst, wie zur Trennung des Eisens von Mangan (Seite 81) angegeben wurde und scheidet Eisen als Metall und Mangan als Superoxyd ab. Die vom letzteren Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Phosphorsäure. Zur Bestimmung derselben säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an,*) fügt ein Drittel Volumen Ammoniak

*) Unterlässt man das Ansäuern und fällt sofort mit Chlormagnesiumlösung, so scheiden sich mit dem Magnesium-Ammoniumphosphat Krystalle

und dann Chlormagnesiumlösung hinzu. Der Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat wird wie gewöhnlich in Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

Das vorstehende Verfahren muss auch befolgt werden, wenn es sich nur um Bestimmung von Phosphorsäure neben Eisen und Mangan handelt. Würde man die von Eisen und nur theilweise von Mangan befreite, also nicht mit Natriumhypochlorid oder Wasserstoffsuperoxyd versetzte Flüssigkeit direct zur Fällung der Phosphorsäure benutzen, so würde der Rest von Mangan sich als Phosphat mit dem Magnesium-Ammoniumphosphat niederschlagen, das Resultat demnach zu hoch ausfallen.

Eisen, Mangan, Aluminium und Phosphorsäure.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminium gelingt es nicht, wie vorhin angegeben, das Mangan als Superoxyd zu fällen; es schlägt sich regelmässig Aluminiumphosphat mit dem ersteren nieder, selbst dann wenn das Superoxyd wiederum gelöst und die Fällung wiederholt wird. Citronensäure, Weinsäure oder Glycerin sind nicht im Stande, die Fällung des Aluminiumphosphats zu verhindern. Die Gegenwart von Phosphorsäure neben Aluminium erfordert die Abscheidung des Mangans als Sulfür. Man verfährt zunächst wie gewöhnlich, unterwirft die oxalsauren Doppelsalze der Electrolyse und giesst die vom Eisen befreite Flüssigkeit in ein Becherglas. Das auf der positiven Electrode haftende Mangansuperoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit reiner Natronlauge im Ueberschuss versetzt und diese der Hauptlösung hinzugefügt. Man setzt nun zuerst Weinsäure, dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction

von Kalium-Ammoniumhydrocarbonat aus, welche sich durch nachheriges Auswaschen mit verdünntem Ammoniak nicht entfernen lassen.

und schliesslich Schwefelammonium hinzu. Nach 3 bis 4stündigem Stehen ist alles Mangan als grünes Sulfür ausgeschieden, welches wie gewöhnlich bestimmt wird.

Die Anwendung der Electrolyse zur Bestimmung der Phosphorsäure bietet in diesem Falle wenig Vortheile; dieselbe wird am Besten in einer besonderen Menge mit Molybdänlösung gefällt.

Eisen, Mangan und Schwefelsäure.

Man verfährt wie zur Trennung der Phosphorsäure, führt Eisen und Mangan durch Kalium- und Ammoniumoxalat in lösliche Doppelsalze über und electrolysirt. Die Fällung der Schwefelsäure kann man, wenn es auf Bestimmung des Mangans nicht ankommt, direct in der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit, ohne vorher die letzten Reste von Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd oder Hypochlorid abzuscheiden, vornehmen; man braucht nur mit Chlorwasserstoffsäure anzusäuern und die kochende Lösung mit Chlorbaryum zu fällen.

Kupfer und Wismuth.

Aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze beider Metalle lässt sich eine Trennung nicht bewirken; es werden jedesmal beide Metalle ausgeschieden. Die Trennung gelingt indess aus der freie Salpetersäure enthaltenden Auflösung. Man verfährt, wie zur Bestimmung des Kupfers (Seite 62) angegeben wurde und fällt alsdann in der vom Kupfer befreiten Flüssigkeit das Wismuth aus der Lösung von Wismuthammoniumoxalat (Seite 64), nachdem vor der Ueberführung in Doppelsalz die freie Salpetersäure durch Eindampfen entfernt wurde.

Kupfer und Cadmium.

Cadmium von Kupfer aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze zu trennen, ist ebenfalls nicht möglich, ebensowenig gelingt die Trennung aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung, wenn die Einwirkung des Stroms unnöthig lange fortdauert. Dagegen lassen sich beide Metalle aus der mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung quantitativ trennen. Man verfährt demnach wie vorhin und fällt, nach der Electrolyse des Kupfers, das Cadmium nach Entfernung der Salpetersäure aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes. (Seite 65.)

Kupfer und Blei.

Wie bereits Seite 66 mitgetheilt wurde, scheidet sich aus einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung das Blei als Superoxyd an der positiven Electrode aus. Die Trennung des Bleies von Kupfer gelingt ohne Weiteres, wenn die Menge des ersteren nicht bedeutend ist. Im anderen Falle löst sich das Bleisuperoxyd wiederum von der positiven Electrode ab und lagert sich auf die Platinschale, infolge dessen Reduction zu Metall, beziehungsweise Bildung von Nitrat u. s. f. eintritt. Man muss demnach der positiven Electrode eine möglichst grosse Oberfläche geben oder, falls nur kleine Mengen von Kupfer vorhanden sind, die Platinschale zur positiven Electrode machen.

Kupfer und Silber.

Eine neutrale oder schwach saure Lösung eines Silbersalzes giebt mit Ammoniumoxalat versetzt, einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen weissen Niederschlag von Silberoxalat. Eine Kupferlösung in gleicher

Weise behandelt liefert lösliches Kupferammoniumoxalat. Man fügt nun zu der Lösung beider Metalle so viel Ammoniumoxalat hinzu, bis der Niederschlag von Silberoxalat rein weiss erscheint, wäscht denselben zuerst mit Ammoniumoxalat und alsdann mit kaltem Wasser aus und löst in Cyankalium. Zur Abscheidung des Silbers aus dieser Lösung verfährt man nach Seite 68 und zur Reduction des Kupfers im Filtrate nach Seite 62.

Kupfer von Antimon und Arsen.

Die Scheidung des Kupfers von den beiden Metallen gelingt aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze oder auch aus saurer Lösung nur dann, wenn die Menge von Antimon oder Arsen nur gering ist und wenn man den Strom nicht länger einwirken lässt, als zur Reduction des Kupfers erforderlich ist. Es wurde bereits Seite 64 angeführt wie zu verfahren ist, wenn sich geringe Mengen von Antimon oder Arsen auf das Kupfer ausgeschieden haben. Bei grösseren Mengen der zuletzt genannten Metalle muss eine Trennung mittelst Schwefelnatrium voraufgehen. Das unlösliche Schwefelkupfer wird abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst und schliesslich aus dieser Lösung electrolytisch gefällt (siehe Seite 62). Ueber die Trennung des Antimons von Arsen siehe Seite 99.

Kupfer und Zinn.

Durch Digeriren einer Lösung beider Metalle mit Schwefelnatrium bildet sich bekanntlich lösliches Natriumzinnsulfid und unlösliches Schwefelkupfer. Man trennt beide durch Filtration und bestimmt das Zinn nach Seite 75 und das Kupfer in der salpetersauren Lösung, wie oben angegeben.

Kupfer von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chrom, Aluminium und Phosphorsäure.

Die Thatsache, dass das Kupfer schon durch ganz schwache Ströme (siehe Seite 62) quantitativ aus einer mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten Lösung ausgeschieden wird, lässt sich zur Trennung desselben von den oben genannten Substanzen benutzen. Man bildet in der neutralen oder schwach sauren Lösung mit Kaliumoxalat die Doppelsalze und verdünnt mit einer Lösung von Ammoniumoxalat, bis das Gesammtvolum 170 bis 200 CC beträgt. Man scheidet nun das Kupfer mit Hülfe von zwei nebeneinander verbundenen Bunsen'schen Elementen (Seite 62) ab und bewirkt die Bestimmung von Eisen, Kobalt etc. in der von Kupfer befreiten Lösung dadurch, dass man in derselben noch 2 bis 3 g Ammoniumoxalat auflöst, und, wie früher angegeben, electrolysirt.

Kupfer von Baryum, Strontium, Calcium, Kalium, Natrium und Lithium.

Die Trennung bewirkt man am einfachsten aus der salpetersauren Lösung; man muss nur Sorge tragen, dass stets freie Salpetersäure in der Flüssigkeit vorhanden ist, da sich sonst, in Folge Aufnahme von Kohlensäure des sich bildenden Ammoniaks Carbonate der alkalischen Erden auf das Kupfer krystallinisch ablagern und nicht gut entfernt werden können.

Blei und Cadmium.

Man verfährt wie zur Scheidung des Bleies von Kupfer und scheidet ersteres als Superoxyd in salpetersaurer Lösung ab, indem man die Platinschale mit dem positiven Pol des Elementes verbindet (Seite 67). Um in der von Blei be-

freiten Flüssigkeit Cadmium zu bestimmen, entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen im Wasserbade und electrolysirt die mit Ammonium- oder Kaliumoxalat versetzte Lösung des Rückstandes (Seite 65).

Blei und Wismuth.

Die Trennung wird genau wie vorhin ausgeführt.

Blei und Silber.

Da das Silber aus einer Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, quantitativ als Metall gefällt (Seite 68) und das Blei als Superoxyd an der positiven Electrode ausgeschieden wird (Seite 67), so lassen sich beide Metalle aus ein und derselben Lösung bestimmen.

Blei und Quecksilber.

In salpetersaurer Lösung verhält sich Quecksilber wie Silber; es kann demnach zur Trennung desselben von Blei wie vorhin verfahren werden.

Blei von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Chrom und Aluminium.

Man electrolysirt die mit Salpetersäure versetzte Lösung (Seite 67) und bietet dem Bleisuperoxyd eine möglichst grosse Oberfläche, indem man die Platinschale mit dem positiven Pol der Batterie verbindet.

Cadmium und Zink.

Die Trennung beider Metalle basirt auf demselben Princip wie die Trennung des Kupfers von einzelnen Metallen (Siehe S. 63). Herr Eliasberg hat im hiesigen Laboratorium hierauf bezügliche Versuche angestellt und ermittelt, dass die Trennung beider Metalle gut gelingt, wenn man

die zu electrolysirende Flüssigkeit fortwährend erwärmt (siehe S. 53) und zur Abscheidung des Cadmiums einen Strom von 0,1—0,15 CC Knallgas in der Minute anwendet. Man löst in der von Säure befreiten Flüssigkeit etwa 8—10 g Kaliumoxalat und 2—3 g Ammoniumoxalat unter Erwärmen auf, verdünnt auf ungefähr 100 CC und electrolysirt wie angegeben. Nach 6—7 Stunden ist die Fällung des Cadmiums beendet; letzteres scheidet sich zum Theil dicht, zum Theil krystallinisch auf die Platinschale aus.

Um in der abgegossenen Flüssigkeit das Zink zu bestimmen, verfährt man, wie S. 59 angegeben wurde.

A. Yver*) empfiehlt zur Trennung, die Lösung der essigsauren oder schwefelsauren Salze mit Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure zu versetzen und mittelst zweier Daniell'schen Elemente unter Erwärmen zu electrolysiren. Nach den Versuchen von Eliasberg gelingt die Trennung bei Anwendung einer Stromstärke von 0,5—0,6 CC Knallgas und Verdünnung der zu electrolysirenden Flüssigkeit auf 80—90 CC.

Cadmium und Wismuth von Mangan, Chrom und Aluminium.

Man fällt Cadmium oder Wismuth nach Seite 65 resp. Seite 64 und trennt Mangan, Chrom und Aluminium, wie früher angegeben.

Quecksilber und Silber.

Beide Metalle werden, wie bereits Seite 68 und 69 bemerkt, aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung quantitativ gefällt. Man bestimmt nun die Summe von Quecksilber und Silber, verflüchtigt alsdann das erstere durch Erhitzen und wägt das Silber zurück.

*) Bull. soc. chim. de Paris **34**. 18.

Quecksilber von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Chrom und Aluminium.

Die Trennung basirt auf der Fällbarkeit des Quecksilbers aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung (Seite 69), aus welcher die anderen genannten Metalle nicht ausgeschieden werden.

Antimon und Zinn.

Die quantitative Scheidung des Antimons von Zinn, welche bekanntlich auf gewöhnlichen gewichtsanalytischem Wege nicht geringe Schwierigkeiten bietet und unsichere Resultate liefert, lässt sich durch Electrolyse ebenso leicht als genau ausführen. Die quantitative Fällung des Antimons, bei Gegenwart von Zinn gelingt aus einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, welcher eine gewisse Menge von reinem Natronhydrat beigegeben ist unter Anwendung einer Stromstärke entsprechend 1,5 bis 2 CC Knallgas pro Minute.

Das krystallisirte Natriummonosulfid des Handels ist, abgesehen davon, dass dasselbe auf Reinheit keinen Anspruch machen kann, keineswegs Monosulfid, sondern ein Gemisch mit wechselnden Mengen von Natronhydrat.

Hieraus erklärt sich auch wohl der grosse Gehalt an Thonerde, welchen das Präparat stets aufweist. Wenn man daher das käufliche Schwefelnatrium zu gedachtem Zweck verwenden will, so ist dessen Lösung bei Luftabschluss zunächst mit reinem Schwefelwasserstoffgas vollständig zu sättigen.

Man filtrirt alsdann von dem ausgeschiedenen Niederschlage ab und dampft das Filtrat in einer geräumigen Platin- oder Porzellanschale ein. Im Uebrigen verfährt man wie im Abschnitte Reagentien ausführlich mitgetheilt ist.

Da indess die Beschaffenheit der Schwefelnatriumlösung von wesentlichem Einfluss bei der Ausführung der Methode ist, so ist es vorzuziehen, die Lösung nach den in genanntem Capitel gegebenen Vorschriften selbst darzustellen.

Zur Ausführung der Trennung übergiesst man die reinen Schwefelmetalle*) oder den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand einer Lösung beider Metalle in einer Platinschale mit etwa 60 CC Schwefelnatriumlösung vom spec. Gewicht 1,22 bis 1,225 und giebt soviel einer concentrirten Lösung von reinem Natronhydrat hinzu, dass etwa 1 g NaOH in der Flüssigkeit enthalten ist. Falls die Lösung der Metalle nicht sogleich eintritt, befördert man dieselbe durch Erwärmen über einer kleinen Flamme, spült das Deckglas, mit dem man während der beschriebenen Operationen die Schale bedeckt hielt, mit 10—15 CC Wasser ab und lässt die Flüssigkeit völlig erkalten. Danach unterwirft man dieselbe der Electrolyse, indem man entweder mit Hülfe einer aus Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie einen Strom von 1.5 bis 2 CC Knallgas pro Minute erzeugt oder den Strom zweier Bunsen'schen Elemente oder den einer Dynamomaschine auf genannte Stärke reducirt. (Siehe S. 33.) Man lässt die Ausscheidung des Antimons am Besten über Nacht vor sich gehen; nach zwölfstündiger Einwirkung des Stromes ist dieselbe beendet und liefert das Antimon als einen hellen, glänzenden Ueberzug, der fest an der Schale haftet.

Bei Beginn der Einwirkung des Stromes überziehen sich sofort alle von der Flüssigkeit benetzten Theile der

*) Die Lösung eines Gemenges der Schwefelmetalle mit Schwefel in Schwefelnatrium ist wie eine Lösung von Polysulfiden zu behandeln. (Siehe weiter unten.)

Schale mit einem dunklen Anfluge von Antimon, welcher bald ein glänzendes, metallisches Aussehen erhält.

Während der ersten Zeit der Ausscheidung erscheint die ganze Flüssigkeit durchsetzt von kleinen Gasbläschen, welche langsam aufsteigen, an der Oberfläche zerspringen und das Deckglas mit minimalen Mengen der Lösung bespritzen. Nach etwa 2 Stunden ist die Gasentwickelung beendet und die Lösung vollkommen klar. Um Verluste zu vermeiden, empfiehlt es sich, nach dieser Zeit wiederholt einen Tropfen Wasser vom Rande des Deckglases ab an der unteren Seite desselben über alle seine Theile gleiten und ihn schliesslich an der positiven Electrode herablaufen zu lassen. Nach zwölfstündiger Einwirkung unterbricht man den Strom, führt die Flüssigkeit in eine zweite, wohlgereinigte und tarirte Platinschale über und spült zwei- oder dreimal mit etwa 10 CC Wasser nach. Das Antimon wird wie früher angegeben behandelt und sein Gewicht bestimmt.

Da, wie bereits Seite 75 angeführt wurde, das Zinn aus einer Lösung in Schwefelnatrium nicht reducirt werden kann, aus Schwefelammonium jedoch vollständig ausgeschieden wird, so muss zur Bestimmung desselben in der von Antimon befreiten Flüssigkeit das Schwefelnatrium in Schwefelammonium umgesetzt werden.

Hierzu verfährt man wie Seite 75 angegeben wurde.

Handelt es sich um Trennung der beiden Metalle in den gelben Lösungen der Polysulfide der Alkalien, so dampft man die mittelst ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyd entfärbte Flüssigkeit (siehe Bestimmung des Antimons, Seite 72) fast zur Trockne, giebt circa 60 CC Schwefelnatriumlösung und die erforderliche Menge reiner Natronlauge hinzu und verfährt wie oben erörtert.

Antimon und Arsen.

In einer alkalischen Lösung wird die arsenige Säure durch den galvanischen Strom zu Arsensäure oxydirt. Electrolysirt man aber eine Flüssigkeit, welche neben arseniger Säure Antimon enthält, so scheidet sich ein Gemenge von metallischem Antimon mit Arsen aus. Anders verhält sich indess die Sache, wenn das Arsen als Arsensäure in Lösung sich befindet; bei Gegenwart von freiem Alkali fällt aus der concentrirten Lösung in Schwefelnatrium nur das Antimon als solches aus. Zur Trennung der beiden Metalle muss demnach das Arsen, sofern dasselbe als arsenige Säure in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, zu Arsensäure oxydirt werden. Man erwärmt entweder mit concentrirter Salpetersäure oder mit Königswasser, entfernt die Säure vollständig durch Eindampfen im Wasserbade, übergiesst den Rückstand mit 50 bis 60 CC Schwefelnatrium vom spec. Gewicht 1,22 bis 1,225, giebt eine concentrirte Lösung von Natronhydrat, ungefähr 1 g NaOH enthaltend, hinzu und electrolysirt mit einem Strome, welcher 1,5 bis 2 CC Knallgas in der Minute entspricht. Die Trennung ist demnach genau wie die des Antimons von Zinn auszuführen.

Sind Antimon und Arsen in einer Lösung von Polysulfiden der Alkalien zu trennen, so verfährt man genau, wie bei Antimon (Seite 72) angegeben. Um das Arsen in der vom Antimon befreiten Flüssigkeit zu bestimmen, säuert man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt im Wasserbade zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, filtrirt und löst den ausgewaschenen Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat. Aus dieser Lösung fällt man nach Uebersätttigen mit Ammoniak die Arsen-

säure mit Chlormagnesium, als Magnesiumammoniumarseniat. Man bestimmt entweder das Gewicht des auf gewogenem Filter abfiltrirten und bei 110° C. getrockneten Niederschlages, oder führt denselben durch vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel in Magnesiumpyroarseniat über.

Arsen, Antimon und Zinn.

Unter der Voraussetzung, dass das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, fällt aus einer Lösung der drei Metalle in concentrirtem Schwefelnatrium bei Gegenwart von Natronhydrat nur das Antimon als solches aus; Zinn und Arsen bleiben vollständig in Auflösung. Zur Ueberführung des Arsens in Arsensäure und zur Fällung des Antimons verfährt man nun genau, wie oben angegeben.

Zur Trennung des Zinns von Arsen in der vom Antimon abgegossenen Flüssigkeit zersetzt man die Sulfosalze mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, filtrirt das Gemenge von Schwefelarsen und Schwefelzinn mit Schwefel ab, oxydirt mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat und verfährt zur Trennung des Arsens, wie unten angegeben. Um das Zinn zu bestimmen, sättigt man die von Arsen befreite Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab und löst das Schwefelzinn in Schwefelammonium. Zur electrolytischen Bestimmung des Zinns verfährt man nach Seite 74.

Zur Analyse einer Substanz, welche Arsen, Antimon und Zinn enthält, kann man nach der E. Fischer-Hufschmidt'schen, von R. Ludwig und mir noch vereinfachten Methode*) auch das Arsen zuerst eliminiren und in der arsenfreien Flüssigkeit Antimon und Zinn trennen.

Handelt es sich um Trennung der Schwefelmetalle, so

*) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. XVIII. 1110.

oxydirt man dieselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat und verdampft die Säure im Wasserbade. Den Rückstand spült man mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in einen Siedekolben von 500 bis 600 CC Inhalt,*) versetzt mit 20 bis 25 CC einer gesättigten Eisenchlorürlösung oder besser mit circa 25 g Eisendoppelsalz ($FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 5H_2O$) und fügt noch soviel rauchende Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass das Gesammtvolumen 150 bis 200 CC beträgt. In die chlorwasserstoffsaure Auflösung leitet man nun einen starken Strom von Chlorwasserstoffgas ein und setzt das Einleiten selbst nach scheinbarer Sättigung der Flüssigkeit noch mindestens eine halbe Stunde lang fort. Sodann destillirt man ohne Anwendung eines Kühlers die Lösung im Salzsäurestrom bis auf circa 50 CC ab. Als Vorlage benutzt man zweckmässig einen Kolben von 1 Liter Inhalt, der mit 400 bis 500 CC Wasser gefüllt ist. Wird der Kolben während der Destillation gut gekühlt, so geht keine Spur von Arsen in eine zweite Vorlage über, selbst wenn dessen Menge, auf As_2O_3 bezogen, bis 0,5 g beträgt. In dem erhaltenen Destillate kann man das Arsen entweder nach vorherigem Uebersättigen mit reinem Natriumcarbonat mit Jodlösung titriren, oder dasselbe als As_2S_3 mit Schwefelwasserstoff fällen und als solches auf gewogenem Filter bestimmen oder auch das Arsen aus der Menge von Schwefel, welche dasselbe enthält, berechnen. Zur Ausführung der letzteren Methode kann man folgenden Weg einschlagen. Aus dem mit der zweifachen Menge Wasser verdünnten Destillate wird die Luft durch einen starken Kohlensäurestrom vollständig verdrängt und das Arsen durch Einleiten von reinem Schwefelwasserstoffgas

*) Ein geeigneter Apparat ist in meinem Handbuche der quantitativen Analyse, 3. Aufl., S. 75 abgebildet.

gefällt. Danach leitet man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wiederum einen starken Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bis ein mit Bleiacetat getränkter Papierstreifen von den austretenden Gasen nicht mehr geschwärzt wird. Man lässt nun das Schwefelarsen sich absetzen und hebert die klare Lösung möglichst vollständig ab. Die zurückbleibende stark salzsaure Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak im Ueberschuss, wobei das Schwefelarsen in Lösung geht, und kocht mit einem Ueberschuss von völlig schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxyd. Die Lösung wird sodann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise als Baryumsulfat bestimmt.

Zur Bestimmung von Antimon und Zinn wird die bei der Destillation im Siedekolben zurückgebliebene, stark salzsaure eisenhaltige Lösung mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. Aus ihr fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Antimon und Zinn. Nach kurzem Absitzenlassen wird die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen, der Niederschlag mehrere Male durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich auf dem Filter des weiteren mit heissem Wasser behandelt, bis im Filtrat Chlorwasserstoffsäure nicht mehr nachweisbar ist. An den Wänden des Gefässes, in welchem die Fällung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen, haften oft Spuren der Schwefelmetalle fest an. Man spült daher dasselbe mit concentrirter Lösung von Schwefelnatrium aus und giesst diese auf das die Schwefelmetalle enthaltende Filter. Das Filtrat sammelt man in einer tarirten Platinschale, wäscht das Filter, auf welchem sich beim Auflösen von Schwefelantimon und -Zinn immer noch etwas Schwefeleisen abscheidet, mit Schwefelnatriumlösung aus, setzt zum Filtrat die nöthige Menge reiner

Natronlauge und bewerkstelligt die electrolytische Trennung von Antimon und Zinn in der oben beschriebenen Weise.

Zinn und Phosphorsäure.

Zur Bestimmung von Metallen bei Gegenwart von Phosphorsäure scheidet man letztere häufig als Zinnphosphat ab und führt, da die Bestimmung der Phosphorsäure in dem erhaltenen Niederschlage zu zeitraubend ist, dieselbe in einer besonderen Menge der Substanz aus. Wenn man nun den aus Zinnphosphat und Zinnoxyd bestehenden Niederschlag durch Digeriren mit Schwefelammonium in Lösung bringt, so kann man nach dem Verdünnen mit Wasser, das Zinn electrolytisch fällen (Seite 74) und im Filtrate die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmen.

Platin und Iridium.

Wie Seite 69 erörtert wurde, lässt sich das Platin aus der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung mit Hülfe eines ganz schwachen Stromes als solches im dichten Zustände ausscheiden. Dieses Verhalten kann zur Trennung desselben von Iridium benutzt werden. Schaltet man in den Stromkreis einer aus 2 bis 3 Meidinger'schen Elementen gebildeten Batterie oder eines einzigen Bunsen'schen Elementes die angesäuerte Lösung von Platin und Iridium ein, so wird nur das Platin ohne jede Spur von Iridium ausgeschieden.

Kalium und Natrium.

Zur Bestimmung von Kalium und Natrium in ein und derselben Flüssigkeit verfährt man gewöhnlich in der Art, dass man die Summe der beiden Chloride und das Kalium als Kaliumplatinchlorid bestimmt; das Natrium ergiebt sich alsdann aus der Differenz. Die Versuchsfehler fallen dem-

nach sämmtlich auf die Bestimmung des Natriums. Die Bestimmung des Kaliums lässt sich nun, wie bereits früher (Seite 76) mitgetheilt wurde, in der Art ausführen, dass man dasselbe als Kaliumplatinchlorid abscheidet und den Gehalt an Platin in letzterem bestimmt. Um nun das Natrium ebenfalls direct zu bestimmen, verdampft man zur Entfernung des Alkohols die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade ein, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure und fällt das Platin electrolytisch. In der vom Platin abgegossenen Flüssigkeit ermittelt man die Menge von Chlornatrium durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes.

Natrium und Ammoniak.

Die directe Bestimmung beider führt man in gleicher Weise wie die von Kalium neben Natrium aus, fällt das Ammoniak mit Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid und verfährt überhaupt, wie oben angegeben.

Zweite Abtheilung.

Specieller Theil.

Legirung von Kupfer und Zink (Blei, Eisen).

Zur Trennung des Kupfers von den anderen Metallen ist es nothwendig, dasselbe aus saurer Lösung abzuscheiden. Hierzu kann eine salpetersaure oder schwefelsaure Lösung angewendet werden. Die Anwendung einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung hat, wie bereits Seite 63 angeführt wurde, den Nachtheil, dass, wenn das Kupfer gefällt ist und der Strom nicht unterbrochen wird, durch fernere Einwirkung desselben mit dem Kupfer mehr oder weniger Zink niedergeschlagen wird. Auch ist die Gegenwart von Salpetersäure beziehungsweise eines Nitrats der electrolytischen Abscheidung des Zinks nachtheilig. Bei Anwendung dieser Säure muss man daher die von Kupfer befreite Flüssigkeit wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampfen, um die Nitrate in Chloride überzuführen.

Zur Analyse der Legirung löst man 0,1 bis 0,2 g derselben in möglichst wenig Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, löst in 150 bis 200 CC Wasser und fügt 15 bis 20 CC Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,21 hinzu. Aus dieser Lösung fällt man das Kupfer electrolytisch (Seite 63). Den Strom lässt man so lange ein-

wirken, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ammoniak keine blaue Färbung mehr giebt.

Um das Kupfer aus schwefelsaurer Lösung von den anderen Metallen zu trennen, dampft man die salpetersaure Lösung der Legirung auf Zusatz von etwa 5 CC verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ein, bis der Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht, löst in 150 bis 200 CC Wasser und verfährt wie vorhin. Ist die Reduction aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung beendet, so wird der Niederschlag von metallischem Kupfer ohne Unterbrechung des Stroms bis zur Entfernung der freien Säure ausgewaschen (siehe S. 47), der Inhalt der Schale gänzlich abgehebert und das Kupfer nach Abspülen mit reinem absoluten Alkohol in der früher angegebenen Weise bestimmt (S. 62). Um in der abgeheberten (event. von Salpetersäure befreiten) Flüssigkeit das Zink zu bestimmen, concentrirt man dieselbe auf etwa 100 CC, neutralisirt die freie Schwefelsäure mit Ammoniak, so dass erstere noch in geringer Menge vorwaltet, führt das Zink in oxalsaures Doppelsalz über und setzt die Lösung der Einwirkung des Stromes aus. Hierzu verfährt man genau nach Seite 59.

In der Regel enthält das Messing minimale Mengen von Blei und Eisen. Die Gegenwart des ersteren verräth sich dadurch, dass bei der Fällung des Kupfers auf der positiven Electrode ein geringer brauner Ueberzug von Bleisuperoxyd entsteht. Man reinigt alsdann die positive Electrode in bekannter Weise, trocknet und bestimmt deren Gewichtszunahme (Seite 67).

Ist Eisen vorhanden, so wird dasselbe gleichzeitig mit dem Zink reducirt. Zur Bestimmung verfährt man nach Seite 78.

Wie bereits früher (Seite 63) mitgetheilt wurde, wird

aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze von Kupfer, Eisen u. s. w., sofern man einen schwachen Strom zur Zersetzung verwendet, nur das Kupfer ausgeschieden. Man kann nun die Analyse des Messings auch in der Art ausführen, dass man die durch Eindampfen der salpetersauren Lösung mit Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Chloride in oxalsaure Ammoniumdoppelsalze überführt und aus dieser Lösung die Trennung vornimmt. Zur Bestimmung der übrigen Metalle verfährt man alsdann wie Seite 92 angegeben wurde. Letzteres Verfahren hat vor ersterem den Vorzug, dass man das Kupfer in der Art auswaschen kann, dass man die überstehende Flüssigkeit einfach abgiesst und das Metall durch mehrmaliges Aufgiessen von Wasser und Alkohol reinigt.

Wenn man nun die von Kupfer befreite Lösung in eine Platinschale überführt, so kann ohne weiteres die Bestimmung der anderen Metalle vorgenommen werden.

Legirung von Kupfer und Silber.

Silbermünzen.

Zur Analyse der Legirung löst man 0,1 bis 0,2 g derselben in verdünnter Salpetersäure, verdampft die freie Säure gänzlich im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser und verfährt mit der Lösung, wie Seite 91 angegeben wurde.

Legirung von Zinn und Blei.

Schnellloth.

Man digerirt eine kleine Menge der Legirung mit Salpetersäure bis zur vollständigen Ueberführung des Zinns in Oxyd, verdampft den Ueberschuss an Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt das Zinnoxyd ab. Nach dem Auswaschen mit Salpetersäure haltendem Wasser löst man

dasselbe in warmer, concentrirter Chlorwasserstoffsäure, verdampft im Wasserbade und führt die wässerige Lösung des Rückstandes in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz über (Seite 74). Unterwirft man jetzt die Lösung der Electrolyse, so erhält man neben dem Zinn die kleinen Mengen von Blei, welche dem Zinnoxyd beigemengt sind, als Superoxyd auf der positiven Electrode. Nach beendeter Reduction wird demnach das Gewicht beider Electroden bestimmt. Zur Bestimmung des Bleies in der salpetersauren Lösung verfährt man nach Seite 66.

Legirung von Blei und Wismuth.

Zur Analyse digerirt man die Legirung mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung, entfernt den Ueberschuss an Säure durch Eindampfen und fällt das Blei als Superoxyd (Seite 66).

Nach Entfernung der Salpetersäure durch Eindampfen führt man das Wismuth in Wismuthammoniumoxalat über und electrolysirt, wie Seite 64 angegeben.

Legirung von Blei und Zink.

Man kann aus der salpetersauren Lösung entweder das Blei als Superoxyd oder auch als Bleisulfat durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure abscheiden. Im ersteren Falle verdampft man die von Blei befreite Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne und fällt schliesslich das Zink, wie Seite 59 angegeben. Hat man das Blei als Sulfat bestimmt, so entfernt man vorerst den Alkohol neutralisirt mit Ammoniak und verfährt alsdann wie vorhin.

Legirung von Wismuth und Kupfer.

Löst man die Legirung in Salpetersäure und verdünnt schliesslich mit Wasser in der Seite 63 angegebenen Weise,

so scheidet sich durch Einwirkung des Stroms von früher bezeichneter Stärke das Kupfer frei von Wismuth aus. Um letzteres zu bestimmen, verdampft man die Salpetersäure im Wasserbade und verfährt im Uebrigen, wie Seite 64 angegeben.

Legirung von Kupfer und Zinn.

Bronze.

Man oxydirt die Legirung mit Königswasser, verdampft im Wasserbade zur Trockne und digerirt den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Das ungelöst zurückbleibende Schwefelkupfer wird abfiltrirt, zuerst mit Schwefelnatrium, dann mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen, mit Salpetersäure in Lösung gebracht und electrolytisch gefällt (Seite 63).

Zur Bestimmung des Zinns führt man das Schwefelnatrium in Schwefelammonium über und fällt das Zinn aus dieser Lösung nach Seite 75. Für technische Analysen genügt es, die Legirung mit Salpetersäure zu oxydiren, das Zinnoxyd zu filtriren, nach dem Auswaschen in Schwefelammonium zu lösen und aus dieser Lösung electrolytisch zu fällen. In der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird das Kupfer, wie oben angegeben, reducirt.

Legirung von Kupfer, Zinn, Zink und Phosphor.

Phosphorbronze.

Digerirt man die Legirung mit concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation, so resultirt ein Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von Zinnoxyd und Zinnphosphat mit kleinen Antheilen von Kupferoxyd. Man filtrirt denselben ab, wäscht mit Salpetersäure haltendem Wasser aus und erwärmt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Das ungelöst zurückbleibende Schwefel-

kupfer löst man in Salpetersäure und fügt die Lösung der die Hauptmenge von Kupfer u. s. w. enthaltenden Flüssigkeit hinzu.

Zur Bestimmung des Zinns führt man zunächst das Schwefelnatrium in Schwefelammonium über, scheidet dasselbe electrolytisch aus (Seite 79) und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure wie gewöhnlich.

Die salpetersaure Lösung enthält noch Kupfer und Zink. Zur Trennung beider verfährt man, wie bei Messing (Seite 105) angegeben wurde.

Legirung von Kupfer, Zinn, Zink, Mangan und Phosphor.

Phosphormanganbronze.

Man verfährt zunächst, wie vorhin angegeben wurde, und trennt schliesslich Zink und Mangan nach der Seite 84 angegebenen Methode.

Legirungen von Nickel und Kupfer.

Nickelmünzen.

Die Analyse derselben gestaltet sich ausserordentlich einfach. Man stellt sich eine salpetersaure oder schwefelsaure Lösung der beiden Metalle her und fällt das Kupfer unter Einhaltung der Seite 63 angeführten Bedingungen. Hat man das Kupfer aus salpetersaurer Flüssigkeit gefällt, so entfernt man die Säure durch Eindampfen, führt das Nickelnitrat in Chlorid über und verfährt, wie früher angegeben wurde (Seite 58).

Bei Anwendung von schwefelsaurer Lösung neutralisirt man die freie Säure mit Ammoniak und fällt das Nickel wie citirt.

Legirung von Kupfer, Zink und Nickel.

Neusilber.

Zur Trennung des Kupfers von den beiden anderen Metallen stellt man eine salpetersaure Lösung der Legirung

her und fällt das Kupfer nach der Seite 63 angegebenen Methode. Die von Kupfer befreite Flüssigkeit verdampft man im Wasserbade, führt die Nitrate durch Erhitzen und Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Chloride über, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von etwas Salzsäure und verdünnt so stark, dass auf 1 g der beiden Oxyde etwa 50 CC Wasser kommen. Diese Flüssigkeit neutralisirt man mit Natriumcarbonat, so dass dieselbe nur eine kleine Menge freie Salzsäure enthält. Man verfährt in der Art, dass man so viel Natriumcarbonat tropfenweise hinzufügt, bis ein geringer Niederschlag entsteht und letzteren durch wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringt. Zur Fällung des Zinks leitet man in die kalte Lösung Schwefelwasserstoffgas ein, so lange noch ein Niederschlag entsteht, fügt alsdann einige Tropfen Natriumacetat hinzu und lässt den Niederschlag absitzen. Nach dem Auswaschen des Schwefelzinks mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man wenig Ammoniumnitrat hinzufügt, löst man den Niederschlag in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und verfährt nach Eindampfen der Säure zur Bestimmung des Zinks nach Seite 59.

Die Bestimmung des Nickels in dem durch Eindampfen des Filtrats erhaltenen Rückstand geschieht nach Seite 58.

Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Cadmium.

Wood'sches Metall.

Behandelt man die Legirung mit Salpetersäure, so bleibt die ganze Menge des Zinns als Oxyd, mit kleinen Mengen von Bleioxyd und Wismuthoxyd verunreinigt, ungelöst zurück. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Salpetersäure haltigem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelnatrium in Lösung gebracht. Zur Bestimmung des Zinns verfährt man nach Seite 75.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide von Wismuth und Blei löst man in Salpetersäure und fügt die Lösung der übrigen hinzu. Das Blei scheidet man entweder als Superoxyd (Seite 66) oder als Sulfat unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaassregeln ab.

Zur Trennung des Wismuths von Cadmium entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen, löst den Rückstand in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und scheidet durch Hinzufügen von vielem Wasser das Wismuth als Oxychlorid ab. Man filtrirt den Niederschlag ab, löst denselben nach dem Auswaschen in wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure und verfährt zur Bestimmung des Wismuths überhaupt nach Seite 64. In der vom Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nach vorherigem Eindampfen derselben bis zur Trockne das Cadmium nach Seite 65.

Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber.

Zur Trennung des Zinns von den übrigen Metallen oxydirt man die Legirung mit Salpetersäure und verfährt wie vorhin. Aus der salpetersauren Lösung kann man nun zunächst das Quecksilber (Seite 69) und einen Theil des Bleies als Superoxyd auf der positiven Electrode fällen. Um die vollständige Abscheidung des Blei's zu bewirken, unterwirft man die von Quecksilber befreite Lösung nochmals der Electrolyse, indem man die Schale mit dem positiven Pol des Stromerzeugers verbindet (Seite 67), verdampft zur Bestimmung des Wismuths die bleifreie Lösung zur Trockne und verfährt nach Seite 64. Man kann auch in der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit Blei von Wismuth durch Abscheidung des ersteren als Sulfat trennen, alsdann aus der sauren Lösung Quecksilber und schliesslich Wismuth fällen.

Legirung von Blei und Antimon.

Hartblei. Buchdruckerlettern.

Zur Scheidung der beiden Metalle kann man in der Art verfahren, dass nach Oxydation der Legirung mit Salpetersäure und Eindampfen zur Trockne der Rückstand mit gelbem Schwefelnatrium digerirt wird, oder dass man die möglichst zerkleinerte Legirung in einem Porzellantiegel mit der zehnfachen Menge von entwässertem Natriumhyposulfit im bedeckten Porzellantiegel über einer ganz kleinen Gasflamme erhitzt, bis das Gemisch völlig zusammengesintert ist und schliesslich mit Wasser auslaugt. In beiden Fällen bleibt Schwefelblei ungelöst zurück, welches zuerst mit Schwefelnatrium und schliesslich mit Schwefelwasserstoffwasser völlig ausgewaschen wird. Man kann dasselbe direkt als solches oder nach der Seite 67 angegebenen Methode bestimmen.

Die Bestimmung des Antimons in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird genau nach Seite 72 ausgeführt.

Legirung von Antimon und Zinn.

Die Methode der Analyse ergiebt sich leicht aus dem Seite 96 Gesagten. Man oxydirt die Legirung mit Salpetersäure und löst den nach Abdampfen erhaltenen Rückstand in einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, fügt Natronhydrat hinzu und verfährt überhaupt nach Seite 97.

Legirung von Antimon und Arsen.

Es wurde bereits Seite 99 erörtert, dass die Trennung beider Metalle unter ähnlichen Bedingungen gelingt, wie die des Antimons von Zinn; die Methode erfordert Oxydation des Arsens zu Arsensäure. Man digerirt die Legirung

mit Königswasser, entfernt die Säure durch Eindampfen, löst in concentrirtem Schwefelnatrium, fügt Natronlauge hinzu und verfährt überhaupt nach den Seite 99 angegebenen Vorschriften.

Legirung von Antimon, Zinn und Arsen.

Oxydirt man dieselbe mit Königswasser und stellt, wie oben angedeutet, eine Lösung in Schwefelnatrium her, so fällt bei Gegenwart von Zinn aus dieser Lösung ebenfalls nur Antimon. Zur weiteren Ausführung der Analyse verfährt man nach Seite 100.

Spatheisenstein.

Bestandtheile: Eisenoxydulcarbonat neben Manganoxydul, Calcium- und Magnesiumcarbonat (Gangart.)

Sollen sämmtliche Bestandtheile des Minerals bestimmt werden, so kann dies in ein und derselben Lösung geschehen. Man löst ungefähr 0,5 g des getrockneten Minerals in einer Porzellanschale in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss der letzteren durch Eindampfen und löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von weniger Tropfen Salzsäure. Ist Gangart vorhanden, so filtrirt man dieselbe ab, wäscht mit Wasser aus und bestimmt deren Gewicht. Zur Ueberführung der Metalle in oxalsaure Salze versetzt man mit Kalium- und Ammoniumoxalat (siehe S. 55) und filtrirt das unlöslich zurückbleibende Calciumoxalat ab. Es ist zu berücksichtigen, dass dem Calciumoxalat bei Gegenwart von Mangan unter allen Umständen etwas Manganoxalat beigemengt ist*). Glüht man den mit heissem Wasser ausgewaschenen Niederschlag, so resultirt ein Gemenge von $CaO + Mn_2O_3$. Man ermittelt das Gewicht des Rückstandes

*) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie **16.** 318.

und verfährt zur Bestimmung des Mangans in demselben nach Seite 60.

Zur Bestimmung und Trennung des Eisens von Mangan befolgt man das Seite 81 angegebene Verfahren, fällt schliesslich das Mangan als Sulfür und das Magnesium im Filtrate als Magnesiumammoniumphosphat. Bei Abwesenheit von Magnesium führt man die Bestimmung des Mangans als Oxydoxydul oder Sulfat aus. (Seite 83.)

Rotheisenstein.

Bestandtheile: Eisenoxyd, Manganoxyd (Kupferoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia), Phosphorsäure, Schwefelsäure.

Zur Bestimmung von Eisen, Mangan und Calcium verfährt man wie vorhin. Ist Kupfer vorhanden, so trennt man dasselbe von den anderen Metallen, indem man zunächst die Lösung der oxalsauren Doppelsalze mit Hülfe eines schwachen Stroms electrolysirt (Seite 62). Sollen neben Eisen (Kupfer) und Mangan nur noch Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt werden, so führt man die Metalle in oxalsaure Doppelsalze über, scheidet Eisen und nachher Mangan vollständig ab (siehe Trennung des Eisens von Mangan, Seite 81) und kann nun in der völlig von Mangan befreiten Flüssigkeit die beiden genannten Säuren bestimmen. Handelt es sich nur um Bestimmung einer dieser Säuren, so lässt sich das ganze Filtrat benutzen; im anderen Falle wird auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und abgemessene Theile der Lösung verwandt. Sowohl zur Bestimmung der Schwefelsäure als zur Bestimmung der Phosphorsäure wird die Flüssigkeit zunächst mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert*)

*) Zersetzt man nicht vorher die durch Electrolyse gebildeten Hydrocarbonate, so scheiden sich bei der Fällung der Phosphorsäure mit Chlor-

und dann entweder mit Chlorbaryum oder mit $^1/_3$ Volumen Ammoniak und Chlormagnesiumlösung versetzt. Zur Bestimmung von Schwefelsäure und Phosphorsäure verwendet man etwa 1 g Substanz.

Wenn im Rotheisenstein neben Phosphorsäure noch Thonerde vorhanden ist, was sich leicht durch eine von weissem Aluminiumphosphat mit Aluminiumhydroxyd hervorgerufene Trübung der electrolysirten Flüssigkeit verräth*), so muss das Mangan stets in Sulfür übergeführt werden. Man zersetzt in der vom Eisen befreiten Flüssigkeit das Ammoniumhydrocarbonat durch Kochen, fügt Weinsäure oder die Lösung eines Tartrats hinzu, bis der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd verschwindet, und fällt die schwach ammoniakalische Lösung in der Wärme mit Schwefelammonium.

Das erhaltene grüne Mangansulfür wird wie früher angegeben bestimmt. In der von Mangansulfür abfiltrirten Flüssigkeit kann die Phosphorsäure mit Chlormagnesium gefällt werden.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Thonerde scheidet man in einer besonderen Lösung Eisen und Mangan electrolytisch ab, giesst die Flüssigkeit ab, zersetzt das kohlensaure Ammonium durch Erhitzen und fällt die Schwefelsäure in der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbaryum.

---

magnesiumlösung, feste harte Krystalle von Hydrocarbonaten mit dem Phosphorsäure-Niederschlage ab, welche sich in verdünntem Ammoniak kaum lösen und Veranlassung bieten, dass die Bestimmungen zu hoch ausfallen.

*) Diese Trübung tritt oft erst beim Erwärmen der Flüssigkeit, behufs Verjagen der Ammoniumverbindungen auf.

Bestimmung von Eisen, Mangan, Kupfer, Calcium, Magnesium, Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Wie man zur Bestimmung von Eisen, Mangan etc. in ein und derselben Lösung verfährt, wurde bereits oben erörtert. Wenn nun in der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit Magnesium, Phosphorsäure und Schwefelsäure bestimmt werden sollen, so bringt man dieselbe auf ein bestimmtes Volumen, fällt in einem aliquoten Theil Magnesium mit Ammoniumphosphat und benutzt zwei weitere abgemessene Mengen zur Bestimmung der Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Brauneisenstein.

Bestandtheile: Eisenhydroxyd neben Manganoxyd (Kalk, Magnesia), Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Gangart.

Die Analyse kann analog wie die von Roth- und Spatheisenstein ausgeführt werden, nur darf man nicht übersehen, vorher durch Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes die Kieselsäure in die unlösliche Modification überzuführen.

Thoneisenstein.

Bestandtheile: Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und Wasser.

Das Mineral digerirt man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zersetzung, filtrirt das Unlösliche ab, entfernt im Filtrate die freie Säure durch Eindampfen, löst den Rückstand in Wasser unter tropfenweisem Hinzufügen von Salzsäure und verfährt zur Trennung des Eisens von Aluminium und Mangan nach der Seite 84 beschriebenen Methode.

Raseneisenstein.

Gemenge von Eisenhydroxyd mit Eisenoxyd- und Oxydulsilicaten, Mangan, Thonerde, Kupfer, Calcium, Magnesium, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Organische Substanz und Gangart.

Die Analyse des Minerals ergiebt sich leicht aus dem Vorhergehenden.

Was speciell die Bestimmung von Arsen und Kupfer anbelangt, so eliminirt man am Besten das erstere als Chlorür, nach der Seite 100 beschriebenen Methode und fällt nach der Destillation, in der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelkupfer wird in Salpetersäure gelöst und wie Seite 63 angegeben, electrolytisch bestimmt.

Chromeisenstein.

Bestandtheile: Chromoxyd, Eisenoxydul und Oxyd, Thonerde, Mangan, Calcium, Kieselsäure.

Schliesst man das feingepulverte Mineral durch andauerndes Schmelzen mit Natriumcarbonat auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat auf und laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, so resultirt ein aus den Oxyden von Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium und Aluminium bestehender Rückstand, welcher noch Antheile von Chrom und Kieselsäure enthält. Die wässerige Lösung enthält Chromsäure, Kieselsäure, neben Antheilen von Thonerde und Kalk. Den Rückstand löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdampft, führt durch Trocknen die Kieselsäure in die unlösliche Modification über, löst in Wasser auf Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure und führt im Filtrate die Metalle in oxalsaure Doppelverbindungen über. Bei Gegenwart von Mangan ist

der entstehende Niederschlag von Calciumoxalat wie Seite 114 angegeben zu behandeln. Das vom Calciumoxalat erhaltene Filtrat, welches neben Eisen noch Mangan, Aluminium und Chrom enthält, behandelt man zur Trennung desselben nach Seite 85. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze scheidet man die Kieselsäure ab, fällt Calcium als Oxalat und trennt Aluminium von Chromsäure wie vorhin.

Psilomelan.

Bestandtheile: Manganoxydul, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Thonerde, Kalk, Kali, Natron und Lithion.

Bestimmung von Mangan, Kupfer, Eisen, Aluminium, Nickel, Kobalt und Calcium.

Man löst eine abgewogene Probe des Minerals in Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss durch Eindampfen, löst in Wasser durch tropfenweises Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure, führt in oxalsaure Doppelverbindungen über, filtrirt das Calciumoxalat ab und bestimmt das Gewicht des nach dem Glühen des Niederschlages zurückbleibenden Oxyds und das darin enthaltene Mangan nach Seite 114. In dem erhaltenen Filtrate fällt man zunächst das Kupfer electrolytisch (Seite 63) und in der abgegossenen Flüssigkeit Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan, letzteres als Superoxyd an der positiven Electrode. Nach beendeter Electrolyse giesst man die Flüssigkeit ab und bewirkt die vollständige Ausfällung des Mangans nach Seite 82. Will man neben Eisen nur die Gesammtmenge von Kobalt und Nickel ermitteln, so bestimmt man zunächst das Gewicht der drei Metalle, löst in Chlorwasserstoffsäure und titrirt mit Kaliumpermanganat. Hierzu verfährt man nach Seite 77. Im anderen Falle muss

der Bestimmung von Kobalt und Nickel eine Trennung von Eisen voraufgehen. Man löst den Niederschlag der Metalle in Chlorwasserstoffsäure, entfernt die Säure durch Eindampfen, oxydirt den Rückstand mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, löst in Wasser mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure und führt durch Hinzufügen von Kaliumoxalat in geringem Ueberschuss, die Metalle in lösliche oxalsaure Doppelsalze über. Aus der 80 bis 100 CC betragenden, siedenden Flüssigkeit fällt man mit concentrirter Essigsäure Kobalt und Nickel als oxalsaure Salze.

Man muss hierzu einen grossen Ueberschuss an Essigsäure anwenden und sich nach Absitzen des Niederschlages überzeugen, ob auf Zusatz des Reagens noch eine Fällung entsteht. Die vom Kobalt-Nickeloxalat abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge des Eisens als Kaliumeisenoxalat.*)

Der Niederschlag von oxalsaurem Kobalt-Nickel wird mit einer aus gleichen Theilen von Alkohol, Essigsäure und Wasser bestehenden Mischung bis zur Entfernung des Eisens ausgewaschen und nach dem Entfernen von Alkohol und Essigsäure durch Trocknen auf dem Filter in heissem Wasser auf Zusatz von etwas Kalium- oder Ammoniumoxalat gelöst. Nach vollständigem Ueberführen in oxalsaure Doppelsalze unterwirft man die Lösung der Electrolyse (Seite 57). Man bestimmt nun die Summe von Kobalt und Nickel, löst die Metalle in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst in wenigen Tropfen Wasser, fügt Kalilauge in geringem Ueberschuss hinzu und löst den hierdurch entstandenen Niederschlag mit concentrirter Essigsäure. Aus dieser Lösung fällt man das Kobalt mittelst einer mit Essigsäure angesäuerten, gesättigten Lösung von Kaliumnitrit. Den

*) Classen. Zeitschrift für analytische Chemie. **18.** 189.

nach 24 stündigem Stehen abfiltrirten und mit Kaliumnitrit ausgewaschenen Niederschlag löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne und fällt das Kobalt aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes electrolytisch. Die Menge des Nickels ergiebt sich aus der Differenz. Man kann indess auch das Kobalt beziehungsweise beide Metalle aus der Differenz bestimmen, wenn man die vom Kobaltkaliumnitrit abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalilauge fällt, den filtrirten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure löst und das Nickel nach der Seite 58 angegebenen Methode ebenfalls electrolytisch ausscheidet.

Um endlich in der von Kobalt-Nickeloxalat abfiltrirten Flüssigkeit das Eisen zu bestimmen, werden Alkohol und Essigsäure durch Eindampfen vollständig entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst und das Eisen aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes electrolytisch gefällt (Seite 55).

Bestimmung von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium und Magnesium.

Hierzu löst man das Mineral in Chlorwasserstoffsäure und fügt zu der von Säure befreiten Lösung Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu. Aus der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer als Metalle, Mangan als Superoxyd und gleichzeitig Aluminium als Hydroxyd electrolytisch ab. Die vom Mangansuperoxyd und Aluminiumhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun ausser den Alkalien noch Magnesium und kleine Mengen von Mangan. Man kocht dieselbe zur Zersetzung des durch Electrolyse von Ammoniumoxalat gebildeten Ammoniumhydrocarbonats, concentrirt die Flüssigkeit bis auf etwa 50 CC, erhitzt zum Sieden und fügt wenigstens ein gleiches Volumen concentrirter Essigsäure hinzu. Der

Niederschlag besteht aus Magnesium- und Manganoxalat. Derselbe wird abfiltrirt, mit einer aus gleichen Volumen Alkohol, Essigsäure und Wasser bestehenden Mischung ausgewaschen und geglüht. Der Rückstand ist $MgO + Mn_2O_3$.

Man bestimmt das Gewicht des Gemenges, löst in Salpetersäure und scheidet durch Electrolyse das Mangan als Superoxyd ab (Seite 60).

Zur Bestimmung der Alkalien verdampft man die vom Magnesium-Manganoxalat abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Erhitzen, löst in Wasser und dampft die filtrirte Flüssigkeit mit etwas Chlorwasserstoffsäure ein. Den Rückstand spült man mit absolutem Alkohol in einen kleinen verschliessbaren Kolben, fügt ein gleiches Volumen wasserfreien Aether hinzu und filtrirt nach 24 Stunden ab.

Nach dem Verdunsten der Aether-Alkohollösung bleibt Chlorlithium zurück, welches zur Bestimmung in Li_2SO_4 übergeführt wird.

Die Chloride von Kalium und Natrium löst man in Wasser und verfährt zur directen Bestimmung beider Metalle nach Seite 103.

Zinkblende.

Bestandtheile: neben Schwefelzink durchweg bestimmbare Mengen von Eisen, Mangan, Kupfer, Arsen, Antimon und Gangart.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Analyse der Zinkblende um alleinige Bestimmung des Zinks. Hierzu verfährt man wie folgt. Man digerirt ungefähr 0,5 g des fein gepulverten Minerals mit concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft die freie Säure und führt die Nitrate durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Chloride über. Der Rückstand wird in etwa 25 CC

Wasser und 10 CC Chlorwasserstoffsäure gelöst und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Der aus den Sulfiden von Blei, Kupfer etc. bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, ausgewaschen und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der Rückstand kann ausser den Chloriden von Zink und Eisen noch Mangan, Calcium und Magnesium enthalten. Man löst denselben in Wasser unter Hinzufügen von wenig Chlorwasserstoffsäure, führt in oxalsaure Doppelsalze über (Seite 55) und electrolysirt eventuell nach vorherigem Abfiltriren des ausgeschiedenen Calciumoxalats. Auf der negativen Electrode scheiden sich Zink und Eisen, auf der positiven Mangan als Superoxyd ab. Man bestimmt das Gewicht beider Metalle, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure und titrirt das Eisen mit Kaliumpermangamat (siehe Seite 77).

Es wurde bereits Seite 77 erwähnt, dass die Fällung von Zink und Eisen aus derselben Lösung nur dann ohne Weiteres gelingt, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt, dass die Bestimmung indess unter allen Umständen durchführbar ist, wenn man eine gewogene Menge eines Eisensalzes, z. B. Eisendoppelsalz vor der Electrolyse hinzufügt.

Bestimmung von Blei, Kupfer, Arsen, Antimon, Zink, Eisen, Mangan, Gangart.

Man verfährt zunächst, wie oben zur Bestimmung des Zinks angegeben wurde, oxydirt mit Salpetersäure und fällt nach Abfiltriren der Gangart aus der chlorwasserstoffsauren Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle aus. Den Niederschlag der Schwefelmetalle wäscht man zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man Chlorwasser-

stoffsäure zufügt, und schliesslich mit reinem Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus. Zur Trennung des Antimons und Arsens von Blei und Kupfer digerirt man mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, wäscht den Rückstand mit derselben Flüssigkeit aus und entfernt schliesslich die letztere durch Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser. Man operirt in der Art, dass man durch Aufgiessen von Schwefelnatrium auf das Filter Arsen und Antimon vollständig in das Filtrat überführt und die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit besonders auffängt.

Nach Hinzufügen der nothwendigen Menge von Natronhydrat zu der Schwefelnatriumlösung trennt und bestimmt man Antimon und Arsen nach Seite 99.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide von Blei und Kupfer digerirt man mit Salpetersäure und verfährt zur Bestimmung der beiden Metalle nach Seite 91.

Die Bestimmung von Eisen, Zink und Mangan ergiebt sich aus dem obigen.

Galmei und Kieselzinkerz.

Bestandtheile: Zink (Cadmium), Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Kohlensäure, Kieselsäure, Wasser.

Die Bestimmung des Zinks und der übrigen Bestandtheile wird genau wie vorhin ausgeführt. Enthält das Mineral Cadmium, so fällt man aus salpetersaurer Lösung zunächst Kupfer und Blei, verdampft die abgegossene Flüssigkeit zur Trockne, führt das Cadmiumnitrat in Chlorid über und verfährt zur Bestimmung desselben nach Seite 65.

Ultramarin.

Bestandtheile: Thonerde, Natrium, Kalium, Eisen,

Calcium, Schwefel, Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor.

Die abgewogene Probe der Substanz löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von wenigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Kieselsäure ab, neutralisirt die freie Säure mit Ammoniak und fügt Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss hinzu. In der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit trennt und bestimmt man Eisen und Aluminium electrolytisch (Seite 79), verdampft die von Aluminiumhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Erhitzen, löst in Wasser und führt die Alkalien durch Eindampfen des Filtrats mit Chlorwasserstoffsäure in Chloride über. Kalium und Natrium werden, wie Seite 103 angegeben, bestimmt.

Eisenfrischschlacke.

Bestandtheile: Eisenoxydul- und -oxyd, metallisches Eisen, Kupfer, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

Ist die Kieselsäure durch Eindampfen der chlorwasserstoffsauren Lösung der abgewogenen Probe (0,5 bis 1 g) abgeschieden worden, so entfernt man die freie Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen und führt wie gewöhnlich die Metalle in oxalsaure Doppelsalze über. Das Calciumoxalat wird abfiltrirt und die in demselben enthaltene Menge von Mangan nach Seite 114 bestimmt. Zur Bestimmung des Kupfers unterwirft man die Lösung mit Hülfe eines schwachen Stromes der Electrolyse (Seite 62) und scheidet in der von Kupfer befreiten Flüssigkeit Eisen, Mangan und Aluminium in bekannter Weise ab (Seite 84).

Die Bestimmung von Magnesium, Schwefelsäure und Phosphorsäure ergiebt sich aus dem bei Rotheisenstein (Seite 115) Gesagten.

Zur Bestimmung des metallischen Eisens bringt man circa 5 g der fein gepulverten Schlacke in eine kleine Platin- oder Porzellanschale und übergiesst mit einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat. Es scheidet sich hierdurch eine dem Eisen aequivalente Menge von metallischem Kupfer aus ($CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$). Man befördert die Umsetzung durch häufiges Umrühren, filtrirt schliesslich Kupfer nebst unzersetzter Schlacke ab, wäscht den Rückstand mit Wasser vollständig aus und digerirt denselben längere Zeit im Wasserbade mit Salpetersäure. Aus dieser filtrirten Lösung fällt man schliesslich das Kupfer electrolytisch und berechnet aus dessen Menge die des Eisens.

Kupfer von Bleischlacken.

Bestandtheile: Kupfer, Blei, Eisen, Mangan, Baryum, Calcium, Magnesium, Kieselsäure, Schwefelsäure, Schwefel, in der Regel mit kleineren Mengen von Arsen, Antimon, Wismuth, Kobalt, Nickel, Zink.

Man zersetzt die Schlacke durch Digeriren mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser mit wenig Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt den aus Kieselsäure und Baryumsulfat bestehenden Niederschlag ab und trennt beide wie gewöhnlich. Zur Trennung des Calciums versetzt man das Filtrat mit Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss und verfährt zur Bestimmung des Calciums beziehungsweise des in demselben enthaltenen Mangans nach Seite 114. Man scheidet nun zunächst das Kupfer (Seite 62) und dann Eisen und Mangan (Seite 81) ab und verfährt

zur Bestimmung des Magnesiums resp. der Schwefelsäure nach Seite 115.

Bei Gegenwart von Arsen und Antimon u. s. w. fällt man nach Abscheidung der Kieselsäure die chlorwasserstoffsaure Lösung zuerst in der Wärme und dann in der Kälte mit Schwefelwasserstoffgas, wäscht die abfiltrirten Schwefelmetalle mit Schwefelwasserstoffwasser aus und übergiesst mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Die in letzterem unlöslichen Schwefelverbindungen von Blei, Kupfer u. s. w. wäscht man zuerst mit Schwefelnatrium, dann mit Schwefelwasserstoffwasser (siehe Seite 113) aus und verfährt zur Trennung von Antimon und Arsen nach Seite 99.

Den Rückstand von Schwefelblei u. s. w. digerirt man mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung und scheidet aus dieser Lösung Kupfer und Blei ab (Seite 91). Nach Entfernung der Salpetersäure durch Eindampfen führt man das Wismuthnitrat in Chlorid über und verfährt zu dessen Bestimmung nach der Seite 64 angegebenen Methode.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche Eisen, Mangan etc. enthält, verdampft man zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und des Ueberschusses an Chlorwasserstoffsäure bis fast zur Trockne und führt schliesslich die Metalle in oxalsaure Doppelverbindungen über. Man filtrirt von dem Calciumoxalat ab und berücksichtigt bezüglich der Bestimmung das Seite 114 Gesagte. Durch Electrolyse des Filtrats erhält man Eisen, Kobalt, Nickel und Zink als Metalle, Mangan theilweise als Superoxyd; Magnesium bleibt in Lösung. Zur Bestimmung und Trennung der beiden letzteren verfährt man nach Seite 117.

Eisen, Kobalt etc. löst man in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst in Wasser mit

wenig Tropfen Essigsäure, versetzt mit der zur Bildung der Doppelsalze nothwendigen Menge von Kaliumoxalat, verdünnt auf 25 bis 30 CC und fällt die siedende Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure in grossem Ueberschuss. Nach etwa sechsstündigem Stehen in der Wärme filtrirt man die Oxalate von Kobalt, Nickel und Zink ab, wäscht mit einer aus gleichen Volumen Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Mischung aus, führt die Oxalate durch ganz schwaches Erhitzen in Oxyde über und trennt in der salzsauren Lösung des Rückstandes Zink von Kobalt und Nickel nach der Seite 111 beschriebenen Methode. Zur Bestimmung des Eisens in der von Kobalt-Nickel-Zinkoxalat abfiltrirten Flüssigkeit verfährt man nach Seite 121.

Hohofenschlacken, Kupolofenschlacken, Bessemerschlacken.

Bestandtheile; Eisenoxydul und -Oxyd, metallisches Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer, Blei, Zink, Calcium, Magnesium, Alkalien, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schwefel (als Schwefelcalcium).

Die Methode der Analyse ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, so dass ich dieselbe nur kurz anzudeuten brauche. Man digerirt die Schlacke mit rauchender Chlorwasserstoffsäure oder mit Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit Wasser auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure und filtrirt die Kieselsäure ab. Nach Ueberführung in oxalsaure Doppelverbindungen filtrirt man das manganhaltige Calciumoxalat ab (Seite 114), fällt Kupfer und Blei (Seite 91), dann Eisen und Zink mit Aluminium und den Rest von Mangan; Eisen und Zink bestimmt man nach Seite 78, Mangan, Aluminium und Magnesium nach Seite 115.

Zur Bestimmung der Alkalien sowie Schwefelsäure und Phosphorsäure verfährt man, wie früher angegeben.

Zirkon.

Bestandtheile: Zirkonerde, Eisenoxyd, Kalk, Kieselsäure.

Man zersetzt das Mineral durch andauerndes Schmelzen mit Natriumcarbonat, löst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und versetzt das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniumoxalat. Um den störenden Einfluss des Chlornatriums zu compensiren, muss man etwa 10 g Ammoniumoxalat in der auf ca. 200 CC verdünnten Flüssigkeit unter Erwärmen auflösen. Zur Trennung und Bestimmung von Eisen und Zirkon verfährt man nach Seite 88. Ist Calcium vorhanden, so ist das durch Ammoniumoxalat ausgeschiedene oxalsaure Calcium selbstverständlich vor der Electrolyse abzufiltriren und zu bestimmen.

Arsenkies.

Eisen, Arsen, Antimon, Schwefel, Gangart.

Zur Analyse oxydirt man eine Probe des fein gepulverten Minerals mit Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung, filtrirt die Gangart ab und verdampft zur Trockne. Durch Befeuchten und Erwärmen mit etwas Schwefelsäure führt man die Chloride in Sulfate über, verdünnt mit Wasser und leitet in die auf 70 bis 80 ° C. erwärmte Lösung Schwefelwasserstoffgas ein und setzt das Einleiten bis zum vollständigen Erkalten fort. Nach etwa 12stündigem Stehen der Flüssigkeit in gelinder Wärme filtrirt man die Schwefelverbindungen von Arsen und Antimon ab und verfährt zu deren Trennung nach der Seite 99 angegebenen Methode.

Zur Bestimmung des Eisens entfernt man im Filtrate den Schwefelwasserstoff vollständig durch Eindampfen und operirt nach Seite 55.

Kupferkies.

Bestandtheile: Kupfer, Eisen, Schwefel, Gangart.

Man oxydirt das Mineral mit Salpetersäure, filtrirt die Gangart ab und fällt im Filtrate das Kupfer (Seite 63). Zur Bestimmung des Eisens entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen, versetzt mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, verdampft nochmals und fällt nach Ueberführung in oxalsaures Doppelsalz das Eisen nach dem Seite 55 beschriebenen Verfahren.

Der Gehalt an Schwefel lässt sich ebenfalls in derselben Lösung bestimmen, wenn man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und im Filtrate den Ueberschuss an letzterem durch vorsichtiges Hinzufügen von Schwefelsäure fällt. Das Kupfer wird alsdann in der schwefelsauren Lösung von Eisen getrennt und letzteres wie gewöhnlich bestimmt.

Wie bereits Seite 64 erwähnt wurde kann bei Gegenwart von Antimon und Arsen in etwas grösserer Menge, das Kupfer weder aus der salpetersauren noch aus der schwefelsauren Lösung gefällt werden, ohne dass demselben die genannten Metalle beigemengt sind.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Kupfers, so bringt man die salpetersaure Lösung des Minerals zur Trockne, löst in wenig Wasser auf Zusatz von etwas Essigsäure und versetzt mit Kaliumoxalat im Ueberschuss. Man filtrirt heiss von der Gangart ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, welchem man etwas Kaliumoxalat zufügt, aus und bringt das Filtrat auf etwa 50 CC. Nach dem Erkalten krystallisirt fast die ganze Menge des Kupfers als Kalium-

doppelsalz aus; den Rest fällt man noch durch Uebersättigen mit concentrirter Essigsäure. Nach dem Auswaschen des abfiltrirten Niederschlages mit der aus gleichen Volumen Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Flüssigkeit löst man den Niederschlag in Ammoniumoxalat und electrolysirt.

Bei grösseren Mengen von Antimon und Arsen mischt man das fein zerriebene Mineral mit ungefähr der vierfachen Menge von Chlorammonium und erhitzt das Gemisch ganz gelinde im bedeckten Tiegel. Arsen und Antimon, sowie der grösste Theil des Eisens werden hierdurch als Chloride verflüchtigt*).

Den Rückstand löst man in Salpetersäure und verfährt wie vorhin.

Nickelstein (Kupferstein).

Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Schwefel, Gangart.

Wurde die Substanz durch Erwärmen mit Königswasser zersetzt, so stellt man durch Eindampfen und Lösen des Rückstandes in Salzsäure eine chlorwasserstoffsaure Lösung her, filtrirt die zurückbleibende Gangart ab und fällt im Filtrate die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, indem man in die auf 70 bis 80° C. erhitzte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas längere Zeit einleitet und dies noch bis zum Erkalten derselben fortsetzt. Den erhaltenen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht zunächst mit einer aus Schwefelwasserstoff und Salzsäure bestehenden Mischung, dann mit reinem Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus und erwärmt die Schwefelmetalle mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Man verfährt hierzu nach Seite 97 und bestimmt und trennt Antimon von Arsen nach Seite 99.

*) Classen. Zeitschr. f. analytische Chemie **18.** 388.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide von Blei und Kupfer digerirt man mit Salpetersäure und bestimmt beide nach Seite 91. Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure vollständig zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von wenig Essigsäure, fügt Kaliumoxalat im Ueberschuss hinzu und fällt die auf 50 bis 100 CC verdünnte siedende Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Essigsäure, so dass die Menge der letzteren wenigstens ein gleiches Volumen der zu fällenden Flüssigkeit beträgt. Den aus Nickel-, Kobalt-, Zinkoxalat bestehenden Niederschlag filtrirt man ab, wäscht mit der aus Alkohol, Essigsäure und Wasser gebildeten Waschflüssigkeit (Seite 120) aus und führt nach dem Trocknen die oxalsauren Salze durch ganz schwaches Erhitzen in Oxyde über. Den erhaltenen Rückstand löst man in Chlorwasserstoffsäure und verfährt zur Trennung und Bestimmung von Zink, Kobalt und Nickel nach Seite 111 und 120.

Die Bestimmung des Eisens in der von den oxalsauren Salzen abfiltrirten Flüssigkeit wird nach Seite 121 ausgeführt.

Kupfer- oder Bleispeisen.

Antimon- oder Arsenverbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel, neben Schwefelverbindungen von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Eisen und Zink. Es empfiehlt sich, die fein zerriebene Substanz in einem geeigneten Apparat*) mit Chlorgas zu zersetzen, Arsen, Antimon, Eisen und Zink als Chloride zu verflüchtigen und dieselben in eine gleiche Volumen Chlorwasserstoffsäure und Wein-

*) Siehe Classen: Quantitative Analyse, 3. Auflage Seite 175.

säure haltende Vorlage aufzunehmen. Nach der Zersetzung entfernt man das freie Chlor durch Erhitzen der Flüssigkeit und leitet alsdann einen continuirlichen Strom von Schwefelwasserstoffgas zuerst in der Wärme, dann bis zum völligen Erkalten ein. Die abfiltrirten und ausgewaschenen Schwefelmetalle behandelt man mit concentrirter Schwefelnatriumlösung und verfährt überhaupt nach Seite 99. Die ungelöst zurückbleibenden Sulfide von Eisen und Zink löst man in Chlorwasserstoffsäure, dampft ein, löst den Rückstand in Wasser unter Hinzufügen von einigen Tropfen Salzsäure und bestimmt Eisen und Zink nach dem Seite 78 angegebenen Verfahren.

Nach der Zersetzung mit Chlorgas bleiben in der Kugel die nicht flüchtigen Chloride von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Kobalt, Nickel und ein Rest von Eisen und Zink zurück. Dieselben werden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und aus dieser Lösung Kupfer, Blei, Silber und Wismuth mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man digerirt die Schwefelmetalle mit Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung und fällt aus dieser Kupfer und Silber als Metalle und Blei als Superoxyd. Kupfer und Silber werden nach Seite 91 und Wismuth von einem Rest von Blei nach Seite 94 getrennt.

Wie man zur Trennung von Kobalt und Nickel von Eisen und Zink zu verfahren hat, ergiebt sich aus dem Seite 111 und 120 Gesagten.

Rothgültigerz.

Silber, Antimon (Arsen), Schwefel, Gangart.

Das Mineral kann durch Chlorgas und auch durch Erhitzen mit entwässertem Natriumhyposulfit zersetzt werden. In ersterem Falle gehen die Chloride von Antimon und Arsen

(Schwefel) in Lösung; Chlorsilber bleibt in der Kugelröhre zurück. Erhitzt man mit Natriumhyposulfit und löst die erkaltete Schmelze in Wasser, so resultirt unlösliches Schwefelsilber, welches nach Digeriren mit Salpetersäure aus dieser Lösung als Metall gefällt werden kann (Seite 68). Zur Bestimmung des Antimons und Trennung desselben von Arsen oxydirt man das Natriumpentasulfid mit Wasserstoffsuperoxyd, dampft ein und verfährt genau wie zur Bestimmung von Antimon neben Zinn (Seite 99).

Fahlerze.

Kupfer, Antimon, Arsen, Silber, Blei, Eisen, Zink, Schwefel, Gangart.

Die Zersetzung des Minerals kann wie vorhin ausgeführt werden. Bei Anwendung von Chlorgas enthält die Vorlage die Chloride von Antimon, Arsen, Eisen, Zink (Schwefel), die Kugelröhre Kupfer, Silber, Blei, Gangart nebst Antheile von Eisen und Zink. Die Trennung der einzelnen Metalle ergiebt sich aus dem Vorhergehenden.

Ofensauen.

Legirungen von Eisen (als Hauptbestandtheil), Kupfer, Silber, Blei, Molybdän, Vanadin, Kobalt, Nickel, Zink mit Schwefel- und Phosphorverbindungen dieser Metalle, ferner wechselnde Mengen von Kohlenstoff und Kieselsäure.

Zur Ausführung der Analyse ist die Zersetzung der Substanz mit Chlorgas am zweckmässigsten. Der grosse Gehalt an Eisen verlangt indess die Anwendung von zwei Kugeln von schwer schmelzbarem Glase, damit die zweite Kugel die grösste Menge des gebildeten Eisenchlorids aufzunehmen im Stande ist. Das Erhitzen der Substanz im

Chlorstrome setzt man so lange fort, als noch Eisenchlorid sublimirt; man ist alsdann auch sicher die ganze Menge von Chlormolybdän in die Vorlage übergeführt zu haben. Letztere enthält ausserdem noch Vanadin sowie Chlorschwefel und Chlorphosphor. Man leitet in die Flüssigkeit der Vorlage Schwefelwasserstoffgas und zwar so lange, bis die über dem ausgeschiedenen Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Der Niederschlag von Schwefelmolybdän wird abfiltrirt, ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und aus der mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Lösung als Molybdänoxydul durch den Strom ausgeschieden.

Die vom Schwefelmolybdän abfiltrirte Flüssigkeit enthält Vanadin und Eisen. Man entfernt Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen, führt in oxalsaure Doppelverbindungen über und trennt beide nach der Seite 88 angegebenen Methode electrolytisch. Zur Bestimmung des Vanadins in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit verdampft man dieselbe zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze durch vorsichtiges Erhitzen und führt das rückständige Vanadinoxyd durch Schmelzen mit dem mehrfachen Gewicht an Kaliumnitrat in Kaliumvanadat über. Man neutralisirt die wässerige Lösung der Schmelze mit Salpetersäure, so dass dieselbe noch alkalisch reagirt, versetzt mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und fügt ein Drittel Volumen Alkohol hinzu. Nach 48stündigem Stehen filtrirt man das Ammoniumvanadat ab, wäscht zuerst mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und schliesslich mit Alkohol aus. Durch Erhitzen, zuerst bei Luftzutritt, nachher im Sauerstoffstrome, hinterlässt das Salz reine Vanadinsäure, deren Gewicht bestimmt wird.

Beim Erwärmen der in der Kugelröhre zurückgebliebenen Chloride mit Chlorwasserstoffsäure bleibt das Chlorsilber mit

Kohle zurück. Man erwärmt mit Cyankalium, filtrirt die Kohle ab und fällt das Silber electrolytisch.

Die Trennung und Bestimmung der in die chlorwasserstoffsaure Lösung übergegangenen Metalle ergiebt sich ohne Weiteres aus dem Vorhergehenden.

Antimonglanz (Grauspiessglanz).

Bestandtheile: Antimon und Schwefel, gewöhnlich mit kleineren Mengen von Eisen, Blei, Kupfer und Arsen.

Die Analyse des Minerals ist am einfachsten in der Art auszuführen, dass man die fein zerriebene Probe mit dem vier- bis fünffachen Gewicht von entwässertem Natriumhyposulfit mengt und im bedeckten Tiegel längere Zeit erhitzt (Seite 113). Die mit Wasser ausgelaugte Schmelze, welche Antimon und Arsen enthält, wird zur Zersetzung des Natriumpentasulfids bezw. zur Trennung und Bestimmung der beiden Metalle, wie Seite 99 angegeben, behandelt; die ungelöst zurückbleibenden Schwefelverbindungen von Blei, Kupfer und Eisen werden mit Salpetersäure oxydirt und die Metalle, wie früher angegeben, getrennt.

Antimonnickelglanz.

Antimon, Nickel und Schwefel.

Zersetzt man das fein gepulverte Mineral in einem Strome von Chlorgas (Seite 132), so geht sämmtliches Antimon als Chlorür in die Vorlage über; das Nickel bleibt als Chlorür in der Kugelröhre zurück. Zur Bestimmung des letzteren löst man den Inhalt der Kugel in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, verdampft im Wasserbade, führt das Nickel in Nickelammoniumoxalat über und fällt dasselbe electrolytisch.

Das Antimon wird aus der Lösung in Chlorwasserstoff-

säure und Weinsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon abgeschieden, letzteres in concentrirtem Schwefelnatrium gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser electrolytisch gefällt (Seite 70). Enthält das Mineral Eisen, so geht dasselbe bei der Zersetzung im Chlorstrome als Chlorid in die Vorlage über; es lässt sich in der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit in der Art bestimmen, dass man aus der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung auf Zusatz von Schwefelammonium Schwefeleisen ausscheidet, den Niederschlag löst und aus dem oxalsaurem Doppelsalz metallisches Eisen fällt (Seite 55). Einfacher gestaltet sich die Analyse, wenn man das Mineral durch Erhitzen mit Natriumhyposulfit zersetzt. Bei dem hohen Antimongehalte ist es nothwendig, das rückständige Schwefelnickel nochmals in gleicher Weise zu behandeln.

Zur Bestimmung des Antimons in der wässerigen Lösung der Schmelze verfährt man, wie Seite 72 angegeben wurde. Scheidet sich nach Behandeln der Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder nachherigem Hinzufügen von Natriummonosulfid etwas Schwefelnickel aus, so ist dasselbe der Hauptmenge hinzuzufügen.

Die rückständigen Schwefelmetalle von Eisen und Nickel werden mit Salpetersäure oxydirt, die Lösung eingedampft, die Nitrate in Chloride übergeführt und beide Metalle nach Seite 78 bestimmt.

Bournonit und Antimonkupferglanz.

Antimon, Blei, Kupfer (Eisen) und Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral zersetzt man entweder durch Chlorgas oder durch Erhitzen mit entwässertem Natriumhyposulfit und führt die Analyse wie vorhin aus.

Zinkenit.

Antimon, Blei (Silber, Kupfer, Eisen), Schwefel.

Die Zersetzung geschieht am einfachsten durch Erhitzen des fein gepulverten Minerals mit entwässertem Natriumhyposulfit. Nach dem Auslaugen mit Wasser trocknet man die rückständigen, abfiltrirten Schwefelmetalle, äschert das Filter ein und wiederholt das Erhitzen mit einer neuen Menge von Hyposulfit. Zur Bestimmung des Antimons verfährt man nach Seite 72. Die Schwefelverbindungen von Blei, Silber u. s. w. oxydirt man mit Salpetersäure und fällt Kupfer und Silber electrolytisch; dieselben werden nach Seite 91 getrennt. Durch Electrolyse der salpetersauren Lösung wird ein Theil des Bleies als Superoxyd gefällt, welches als solches bestimmt werden kann. Den Rest fällt man mit Schwefelsäure, neutralisirt im Filtrate die freie Säure mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniumoxalat und scheidet das Eisen electrolytisch aus (Seite 55).

Kobaltkies.

Bestandtheile: Kobalt und Schwefel.

Die Analyse dieses Minerals gestaltet sich sehr einfach. Man bringt dasselbe durch Digeriren mit Königswasser in Lösung, entfernt die freie Säure durch Eindampfen und bildet durch Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure und nochmaliges Verdampfen Chloride.

Die wässerige Lösung des Rückstandes versetzt man mit einem Ueberschuss an Ammoniumoxalat und fällt das Kobalt electrolytisch (Seite 57). Bei Gegenwart von Eisen behandelt man die beiden ausgeschiedenen Metalle nach der Seite 77 angegebenen Methode.

In der vom Kobaltmetall abgegossenen Flüssigkeit zer-

setzt man das durch Electrolyse gebildete Ammoniumhydrocarbonat durch Kochen, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Kobaltglanz.

Kobalt, Eisen (Kupfer, Antimon), Arsen und Schwefel.

Das Mineral lässt sich durch Erhitzen mit Salpetersäure und auch durch Natriumhyposulfit zersetzen. Wendet man Salpetersäure an, so entfernt man die freie Säure durch Eindampfen und wandelt die Nitrate in Chloride um. Aus der wässerigen, mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme und nachher in der Kälte Arsen, Antimon und Kupfer als Schwefelmetalle, digerirt letztere mit Schwefelnatrium und verfährt, wie Seite 99 angegeben wurde. Das rückständige Schwefelkupfer wird in Salpetersäure gelöst und das Kupfer electrolytisch ausgeschieden (Seite 64). Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man nach Entfernung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure zur Trennung von Eisen und Kobalt nach Seite 77.

Erhitzt man das Mineral mit entwässertem Natriumhyposulfit und laugt mit Wasser aus, so gehen Antimon und Arsen in Auflösung, welche, wie Seite 99 angegeben wurde, getrennt werden.

Aus der salpetersauren Lösung der rückständigen Schwefelmetalle fällt man zunächst Kupfer (Seite 64) und nach Entfernung von Salpetersäure und Ueberführen in Chloride Kobalt und Eisen (Seite 77).

Endlich kann man noch Arsen und Antimon in der Art bestimmen, dass man zuerst das Arsen eliminirt. Man löst

hierzu in Salpetersäure und bildet durch Eindampfen mit Schwefelsäure eine schwefelsaure Lösung. Aus dieser verflüchtigt man durch Versetzen mit Eisenchlorür oder Sulfat und Destillation im Salzsäurestrom das Arsen als Chlorür (Seite 100). Zur Bestimmung des Antimons sättigt man den mit Wasser stark verdünnten Rückstand im Kolben mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab und übergiesst den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelnatrium (Seite 102).

Kobaltarsenkies.

Kobalt, Eisen, Arsen und Schwefel.

Die Analyse des Minerals wird wie die von Kobaltglanz ausgeführt.

Weissbleierz.

Blei, Eisen, Calcium, Kohlensäure.

Das gepulverte Mineral bringt man durch Erwärmen mit Salpetersäure in Lösung und fällt das Blei als Superoxyd, indem man die Platinschale mit dem positiven Pol des Stromerzeugers verbindet (Seite 67).

Die vom Bleisuperoxyd abgegossene Flüssigkeit verdampft man mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, versetzt mit Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss und fällt in der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit das Eisen electrolytisch (Seite 55).

Bleiglanz.

Blei (Antimon, Arsen, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Eisen), Schwefel, Gangart.

Antimonreiche Bleiglanze zersetzt man entweder durch Chlorgas oder auch durch Erhitzen mit entwässertem Natriumhyposulfit. Bei der Zersetzung mit Chlorgas enthält die

Vorlage Antimon, Arsen, Eisen und Zink. Zur Trennung dieser Metalle verfährt man nach Seite 133. Die in der Kugelröhre zurückgebliebenen Chloride löst man in verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure und verdampft auf Zusatz von Schwefelsäure, zur vollständigen Verjagung der Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade ein. Den Rückstand verdünnt man mit Wasser, fügt ein Drittel Volumen Alkohol hinzu und filtrirt vom Bleisulfat ab. Im Filtrate fällt man Kupfer und Silber*) mit Schwefelwasserstoffgas, oxydirt die Schwefelmetalle mit Salpetersäure und verfährt zu deren Bestimmung nach Seite 91. Nach Eindampfen der vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man Eisen und Zink, wie Seite 78 angegeben.

Durch Erhitzen des Bleiglanzes mit Natriumhyposulfit und Auslaugen der Schmelze mit Wasser gehen Antimon und Arsen (Gold) in Auflösung, welche wie früher angegeben zu trennen sind; im Rückstande befinden sich die Sulfide von Blei, Kupfer, Silber, Zink und Eisen. Da Blei vorwiegend ist, so empfiehlt es sich kaum, dasselbe aus salpetersaurer Lösung als Superoxyd abzuscheiden; man führt das Blei in Sulfat über und verfährt wie vorhin.

Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz).

Bleiphosphat und Chlorblei, bisweilen auch Bleisulfat neben Bleiarseniat.

Das fein gepulverte Mineral digerirt man mit Salpetersäure und dampft auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockne ein. Nach Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure löst man denselben in heissem Wasser, giesst die klare Flüssigkeit ab und bringt das auskrystallisirte

*) Da Silber (Gold) nur in geringer Menge vorhanden ist, so bestimmt man dasselbe fast ausschliesslich durch Abtreiben.

Chlorblei durch wiederholtes Auskochen mit Wasser in Lösung. Zur Fällung von Blei und Arsensäure leitet man zuerst in die heisse und dann in die kalte Lösung Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach längerem Stehen in der Wärme ab und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelnatrium. In letzterer Lösung wird das Arsen nach Seite 99 bestimmt. Das Schwefelblei oxydirt man mit Salpetersäure und verfährt zur Bestimmung des Bleies als Superoxyd nach Seite 66. In der vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Phosphorsäure wie gewöhnlich.

Bleistein.

Blei, Kupfer, Eisen (Silber, Antimon, Nickel, Zink), Schwefel.

Bewirkt man die Zersetzung des Minerals im Chlorstrome, so gehen Eisen und Antimon in die Vorlage über. Die Analyse selbst kann nach den bei Kupfer oder Bleispeisen angegebenen Methoden ausgeführt werden.

Zinnober.

Bestandtheile: Quecksilber, Mangan, Kupfer, Thonerde, Eisen, Calcium, Schwefel.

Zur Bestimmung der Metalle zersetzt man das Mineral durch Erwärmen mit Königswasser, dampft im Wasserbade ein, führt durch Versetzen mit Salpetersäure und Eindampfen und Wiederholung dieser Operation die Metalle in Nitrate über. Aus der salpetersauren Lösung des Rückstandes fällt man Quecksilber und Kupfer (Seite 69 und Seite 62), bestimmt das Gewicht beider Metalle, verflüchtigt das Quecksilber durch Erhitzen und wägt entweder das zurückbleibende Kupferoxyd oder man löst dasselbe wiederum in Salpeter-

säure und bestimmt das durch Electrolyse der Lösung ausgeschiedene Metall. Gleichzeitig mit Quecksilber und Kupfer werden die geringen Mengen von Mangan als Superoxyd ausgeschieden, welch' letzteres als solches bestimmt werden kann.

Zur Bestimmung von Eisen, Aluminium und Calcium verdampft man die von den Metallen abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, entfernt die Salpetersäure durch nochmaliges Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure, versetzt die schwach saure Lösung des Rückstandes mit Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss und bestimmt Eisen und Aluminium in der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit nach der Seite 79 angegebenen Methode.

Wismuthganz.

Wismuth (Kupfer, Blei, Gold, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel), Schwefel.

Das Mineral zersetzt man durch Digeriren mit concentrirter Salpetersäure, entfernt letztere durch Eindampfen, versetzt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit einer grossen Menge von Wasser. Das hierdurch ausgeschiedene Wismuthoxychlorid enthält noch etwas Kupfer beigemengt. Den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salpetersäure, fällt das Kupfer electrolytisch (Seite 63) und bestimmt in der electrolysirten Flüssigkeit das Wismuth, indem man dieselbe zur Trockne eindampft und den Rückstand in oxalsaures Ammoniumwismuthdoppelsalz überführt. Aus dieser Lösung fällt man das Wismuth nach der Seite 64 angegebenen Methode.

Enthielt das durch Wasser gefällte Wismuthoxychlorid auch kleine Mengen von Blei, so entsteht neben Kupfer, auf der positiven Electrode ein Anflug von Superoxyd. (Seite 66.)

Die vom Wismuthoxychlorid abfiltrirte Flüssigkeit sättigt man in der Wärme und nachher in der Kälte mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelnatrium. Das rückständige Schwefelblei und Schwefelkupfer oxydirt man mit Salpetersäure und verfährt nach Seite 91. Die Bestimmung von Arsen im Filtrate geschieht wie gewöhnlich (Seite 99).

Eisen, Kobalt und Nickel werden, nach Entfernung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure in der vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten, Flüssigkeit nach der Seite 127 beschriebenen Methode bestimmt.

Uranpecherz.

Uranoxydoxydul mit wechselnden Mengen von Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen, Vanadin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Calcium, Magnesium, Natrium, Kohlensäure, Kieselsäure.

Man digerirt das fein gepulverte Mineral mit concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung, dampft ein, entfernt die Salpetersäure durch Erwärmen und Verdampfen mit Chlorwasserstoffsäure löst den Rückstand nach Befeuchten mit Salzsäure in Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab. In das Filtrat leitet man zuerst in der Wärme und alsdann bis zum Erkalten der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas ein, filtrirt den Niederschlag ab und digerirt denselben nach dem Auswaschen mit Schwefelnatrium.

In Lösung gehen Antimon und Arsen (Selen), welche nach Seite 99 zu trennen sind. Den Rückstand digerirt man mit Salpetersäure und scheidet aus der Lösung das Kupfer als Metall (Seite 63) und das Blei als Superoxyd aus (Seite 66). Zur Bestimmung des Wismuths entfernt

man die Salpetersäure durch Eindampfen, führt dasselbe in oxalsaures Doppelsalz über und electrolysirt (Seite 64).

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Ammoniak und fügt tropfenweise Schwefelammonium hinzu, so lange noch eine Fällung entsteht. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen löst man den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und scheidet Eisen und Uran durch Ammoniak ab. Da der Niederschlag noch Antheile der anderen Metalle enthält, so filtrirt man ab, wäscht mit heissem Wasser aus, löst in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Der Niederschlag wird schliesslich in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die freie Säure entfernt und zur electrolytischen Trennung beider Metalle, wie Seite 86 angegeben, verfahren.

Die vom Eisen-Uranniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche Kobalt, Nickel, Mangan und Zink enthält, concentrirt man durch Eindampfen, fügt Ammoniumoxalat in grossem Ueberschusse hinzu und verfährt zur Bestimmung wie früher angegeben.

Das vom Schwefelammoniumniederschlage erhaltene Filtrat enthält noch Calcium, Magnesium und Alkalien, welche wie früher angegeben bestimmt werden.

Bei einem Gehalt an Selen erhitzt man zur Bestimmung desselben eine grössere Menge des Minerals in einem Strome von Chlorgas (Seite 132); die Vorlage enthält neben den Chloriden von Eisen, Wismuth, Arsen und Antimon alles Selen als Chlorselen. Man erhitzt den Inhalt der Vorlage zur Verflüchtigung des freien Chlors und scheidet das Selen mit schwefeliger Säure oder der Lösung eines Hydrosulfits als Metall ab.

Das Vanadin bestimmt man ebenfalls in einer beson-

deren Menge der Substanz. Das fein gepulverte Mineral schmilzt man in einem Silbertiegel längere Zeit mit Kaliumnitrat, laugt die Schmelze, welche Kaliumvanadat enthält, mit Wasser aus und verfährt nach Seite 135.

Weichblei (Werkblei).

Ausser Blei, geringe Mengen von Silber, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Cadmium, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan.

Man verwendet je nach der Reinheit des Metalls 200 g bis 500 g zur Analyse und digerirt die abgewogene Menge, nachdem das Blei vorher gesäubert und zu dünnen Platten ausgeschlagen wurde, mit einem Gemisch von circa 250 CC concentrirter Salpetersäure, vom spec. Gewicht 1,4 und 500 bis 600 CC Wasser. Das Lösen wird durch vorsichtiges Erwärmen im Wasser- oder Sandbade unterstützt. Bei zu heftiger Einwirkung der Säure setzt man den Kolben kurze Zeit vom Wasserbade ab, jedoch nicht so lange, dass aus der abgekühlten Lösung Bleinitrat auskrystallisirt. Beträgt der Antimongehalt nicht mehr als $0{,}02$ bis $0{,}03$ pCt., so erhält man schliesslich eine vollkommen klare Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit durch Bleiantimoniat getrübt, so filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht denselben mit Wasser vollständig aus. (Rückstand I.)

Die salpetersaure Lösung führt man in einen, 2 Liter fassenden, mit Marke versehenen Kolben über, fügt etwa 170 CC verdünnte Schwefelsäure (1 Theil conc. Schwefelsäure und 2 Thle. Wasser) hinzu, wodurch alles Blei als Sulfat ausgeschieden wird, und füllt den Kolben mit Wasser bis zur Marke. Den Inhalt der Flasche schüttelt man tüchtig um, lässt den Niederschlag absitzen und hebt nun mit Hülfe eines Hebers den grösseren Theil der klaren

Lösung mit der Vorsicht ab, dass kein Bleisulfat mit übergerissen wird.

Von der klaren Flüssigkeit verdampft man 1750 CC zur Trockne und erhitzt den Rückstand, bis die weissen Dämpfe der Schwefelsäure sichtbar werden. Dann fügt man nach dem Erkalten, 50 bis 60 CC Wasser hinzu und filtrirt die kleine Menge von Bleisulfat, welche etwa ungelöst zurückbleibt, ab. Da letzteres noch geringe Mengen von Antimon enthalten kann, so digerirt man mit concentrirtem Schwefelnatrium und hebt die Lösung auf. (Lösung I.)

In die vom Bleisulfat abfiltrirte und auf etwa 70° C. erhitzte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoffgas ein und setzt das Einleiten bis zum vollständigen Erkalten fort. Hat sich der Niederschlag nach längerem Stehen im Sandbade vollständig abgesetzt, so filtrirt man ab, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vollständig aus und übergiesst oder digerirt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Letztere benutzt man nun auch, um den mit I bezeichneten Rückstand in Lösung zu bringen und vereinigt dieselbe alsdann mit Lösung I. Zur Bestimmung von Antimon und Trennung von Arsen verfährt man nach Seite 99.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelverbindungen von Kupfer, Cadmium u. s. w. digerirt man mit Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation und scheidet aus derselben Kupfer und Silber als Metalle und etwa vorhandenes Blei als Superoxyd aus. Zur Trennung und Bestimmung der beiden ersteren verfährt man nach Seite 91.

Zur Bestimmung von Wismuth und Cadmium entfernt man die Salpetersäure vollständig durch Eindampfen, löst in wenig Wasser event. durch Hinzufügen von einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure, fügt Cyankalium hinzu und

erwärmt schwach im Wasserbade. Man filtrirt das Kaliumwismuthcyanür ab, wäscht mit Wasser aus und löst in Chlorwasserstoffsäure. Nach Eindampfen der Lösung im Wasserbade und Ueberführung in oxalsaures Doppelsalz fällt man dasselbe electrolytisch (Seite 64).

Aus der Lösung des Cadmiumwismuthcyanürs kann das Cadmium direct electrolytisch gefällt werden (Seite 65).

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage ursprünglich abfiltrirte Flüssigkeit, welche Zink, Eisen, Mangan etc. enthält, verdampft man im Wasserbade zur Trockne und erhitzt alsdann den Rückstand im Sandbade, bis keine weissen Schwefelsäuredämpfe mehr sichtbar sind.

Nach dem Erkalten übergiesst man mit Wasser, fügt wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, erwärmt und führt die Metalle durch einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat in Doppelsalze über. Durch Electrolyse dieser Lösung trennt man Mangan von Eisen, Kobalt, Nickel und Zink (Seite 81 u. f.), löst dann letztere in Chlorwasserstoffsäure und fällt aus essigsaurer Lösung Zink mit Schwefelwasserstoffgas (Seite 111).

Das Schwefelzink wird in Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft und das Zink aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes electrolytisch gefällt (Seite 59). Die vom Schwefelzink abfiltrirte Lösung verdampft man zur Trockne, führt die Lösung des Rückstandes in oxalsaure Doppelsalze über und fällt Eisen, Kobalt und Nickel electrolytisch. Löst man die gewogenen Metalle in Schwefelsäure und titrirt das Eisen mit Kaliumpermanganat, so ergeben sich Nickel und Kobalt aus der Differenz (Seite 79). Die Menge der letzteren ist in der Regel so gering, dass von der Einzelbestimmung von Kobalt und Nickel abgesehen wird; dieselbe kann indess nach dem Seite 120 angegebenen Verfahren aus-

geführt werden. Bei der Ausrechnung der Analyse ist der Raum, welchen das Bleisulfat in der Flüssigkeit einnimmt, zu berücksichtigen. 100 g Blei in Bleisulfat umgewandelt, nehmen 23 CC, 200 g demnach 46 CC Raum ein. Bei der Berechnung sind demnach 1750 CC nicht auf 2000 CC, sondern auf 2000—46 = 1954 CC oder auf 179, 12 g Blei zu beziehen. Die Analyse von Werkblei wird ebenfalls nach vorstehenden Methoden ausgeführt; es genügen hierzu 10 bis 50 g Substanz.

Hartblei.

Bei der Analyse von Hartblei handelt es sich fast ausschliesslich um alleinige Bestimmung des Antimons. 2 g des zu dünnen Blättchen geschabten oder auf andere Art zerkleinerten Hartbleies werden in einem Porzellantiegel mit der vier- bis fünffachen Menge von entwässertem Natriumhyposulfit längere Zeit erhitzt (Seite 113), die erkaltete Masse mit Wasser extrahirt und das Schwefelblei abfiltrirt. Zur Entfernung der letzten Mengen von Antimon wäscht man das Schwefelblei dreimal mit je 5 CC concentrirter Schwefelnatriumlösung und dann einige Male mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Die Bestimmung des Antimons im Filtrate wird genau nach Seite 73 ausgeführt.

Antimon.

Die Untersuchung des metallischen Antimons kann nach derselben Methode, wie die des Hartbleis, ausgeführt werden. Erhitzt man mit entwässertem Natriumhyposulfit, so enthält der nach dem Extrahiren der Schmelze mit Wasser erhaltene Rückstand die Schwefelverbindungen von Blei, Kupfer, Silber, Wismuth, Cadmium, Eisen, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, und die Lösung der Schmelze Antimon, Arsen und Zinn.

Letztere trennt man nach dem Seite 100 beschriebenen Verfahren und befolgt zur Trennung der übrigen Metalle die bei Weichblei angeführten Methoden.

Rohzink.

Neben Zink bestimmbare Mengen von Blei, Eisen, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Mangan.

Bei der Analyse von Rohmetallen überhaupt kommt es in der Regel mehr auf Bestimmung der Verunreinigungen als auf die Bestimmung des Metalls selbst an. Da die Menge der begleitenden Metalle nur gering ist, so ist man genöthigt, grössere Mengen von Zink in Lösung zu bringen. Je nach der Reinheit verwendet man 25 bis 100 g, welche in einem Kolben nach und nach mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen werden, so dass noch ein Theil des Zinks ungelöst zurückbleibt. Man kann auch, wenn das zu untersuchende Zink in Stücken vorliegt, ein an einem Platindraht befestigtes Stück zur Hälfte in die verdünnte Säure einsenken, nachher das ungelöste Zink reinigen und zurückwägen.

In beiden Fällen wird erreicht, dass nur Zink in Auflösung geht und die anderen Metalle (Antimon und Arsen ausgenommen) als schwammartige Masse zurückbleiben. Nothwendig ist indess, die Flüssigkeit, welche das Zink gelöst enthält, sofort durch ein Faltenfilter zu filtriren und den Rückstand auszuwaschen. Digerirt man letzteren mit Salpetersäure, so bleibt die Kohle und Kieselsäure mit der ganzen Menge von Zinkoxyd und kleinen Mengen von Antimon (der grösste Theil verflüchtigt sich beim Lösen in Chlorwasserstoffsäure) und Blei ungelöst zurück. Zur Bestimmung des Zinns erwärmt man den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt Kohle und Kiesel-

säure ab, verdampft das Filtrat zur Trockne und digerirt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Zur Trennung der Antimons von Zinn in der abfiltrirten Flüssigkeit befolgt man die Seite 96 erörterte Methode.

Die salpetersaure Auflösung der Metalle wird eingedampft, der Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und in die heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Man setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas bis zum völligen Erkalten der Lösung fort, lässt den Niederschlag absitzen, filtrirt, wäscht mit Wasser aus und digerirt mit concentrirtem Schwefelnatrium. Es resultiren die Schwefelverbindungen von Blei, Kupfer etc., welche in Salpetersäure gelöst und nach den bei Weichblei angegebenen Methoden getrennt werden.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure befreit und die vorhandenen Metalle, Eisen, Zink, Mangan etc. in bekannter Weise in oxalsaure Doppelsalze übergeführt. Man verfährt zu deren Trennung und Bestimmung nach den oben citirten Methoden.

Antimon und Arsen müssen in einer besonderen Menge von Zink, welche man zur Lösung mit Königswasser digerirt, bestimmt werden. Man entfernt das Königswasser durch Eindampfen, übergiesst den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wiederholt das Verdampfen und löst schliesslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In die abfiltrirte Flüssigkeit leitet man unter Befolgung des bereits erwähnten Schwefelwasserstoffgas ein, filtirt nach längerem Stehen die Schwefelmetalle ab, wäscht mit Wasser vollständig aus und digerirt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Wie man zur Bestimmung von Antimon, Arsen (Zinn) verfährt, ist Seite 99 ausführlich mitgetheilt.

Schwarzkupfer.*)

Kupfer, Eisen, Blei, Silber, Antimon, Arsen, Wismuth, Zink, Nickel, Kobalt.

Zur Bestimmung der im Schwarzkupfer enthaltenen Verunreinigungen ist eine Menge von etwa 50 g erforderlich, welche in zwei getrennten Portionen zu 25 g analysirt wird. Man digerirt je 25 g der blank gemeisselten Kupferstücke mit einer Mischung von circa 175 CC Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 200 CC Wasser, bis kein metallischer Rückstand hinterbleibt, und giebt nach dem Erkalten (gleichgültig ob eine klare Lösung entstanden ist) 25 CC concentrirte Schwefelsäure vorsichtig hinzu. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdampft und der Rückstand im Sandbade erhitzt, bis der Ueberschuss an Schwefelsäure vollständig entfernt ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit 20 CC Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht), verdünnt mit 300 bis 400 CC Wasser und erwärmt zur Lösung des Kupfersulfats.

Diese Flüssigkeit versetzt man genau mit soviel titrirter Chlorwasserstoffsäure, als zur Fällung des Silbers nothwendig ist,**) lässt 24 Stunden stehen, filtrirt den aus Chlorsilber, Bleisulfat, Antimonoxyd etc. bestehenden Niederschlag ab (I.) und wäscht denselben mit Wasser aus.

Das Filtrat wird auf etwa 400—450 CC gebracht und das Kupfer electrolytisch abgeschieden. Man benutzt hierzu entweder eine grössere Platinschale oder den Seite 48 Fig. 33 abgebildeten Platinconus und lässt den Strom nicht länger einwirken, als zur electrolytischen Ausscheidung des Kupfers

*) Gang der Analyse theilweise nach W. Hampe („Beiträge zur Metallurgie des Kupfers"), Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **27.** 205.

**) Zu diesem Zwecke muss der Silbergehalt vorher in einer besonderen Probe von 25 g ermittelt werden.

durchaus erforderlich ist, da sonst das Kupfer durch Antimon und Arsen verunreinigt werden kann. Ist das Kupfer infolge Abscheidung der beiden Metalle geschwärzt, so behandelt man dasselbe nach Seite 64.

An der positiven Electrode findet man gewöhnlich eine geringe Menge von Bleisuperoxyd, welche, wie auf Seite 66 angegeben, bestimmt wird. Das ausgeschiedene Kupfer enthält noch Wismuth. Zur Bestimmung des letzteren löst man die beiden, aus je 25 g Schwarzkupfer erhaltenen Kupferniederschläge in circa 350 CC Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, fügt einen grossen Ueberschuss von concentrirter Chlorwasserstoffsäure hinzu und kocht, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Man verdampft im Wasserbade, bis der Rückstand eine braune Farbe angenommen hat und giesst dann in eine grosse Menge kochenden Wassers, um das Wismuth als Oxychlorid auszuscheiden. Das Wismuthoxychlorid ist in der Regel mit etwas basischem Kupfersalz verunreinigt. Ist die Menge des letzteren erheblich, was die Farbe des Niederschlages verräth, so löst man den nach 24stündigem Stehen abfiltrirten Niederschlag wieder in concentrirter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt das Kufer electrolytisch (Seite 62).

Um in der abgegossenen Flüssigkeit das Wismuth zu bestimmen, entfernt man die Salpetersäure vollständig durch Eindampfen, führt in oxalsaures Doppelsalz über und electrolysirt (Seite 64).

Die von der Hauptmenge des Kupfers abgeheberte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und entfernt die freie an Kupfer gebunden gewesene Schwefelsäure durch Erhitzen im Sandbade, so dass der Rückstand nur noch wenig Schwefelsäure enthält. Nach dem Erkalten löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt etwa

zurückbleibende, von den Gefässen herrührende Kieselsäure ab, leitet in die auf 70 bis 80° erhitzte Flüssigkeit längere Zeit Schwefelwasserstoff ein und setzt schliesslich das Einleiten bis zum völligen Erkalten fort. Der Niederschlag, welcher vorzugsweise Arsen und Antimon enthält, wird nach längerem Stehen im Sandbade abfiltrirt, ausgewaschen und das Eisen, Kobalt etc. enthaltende Filtrat aufgehoben (II.).

Ein anderer Theil des Antimons befindet sich in dem Rückstande I., welcher beim Lösen des Schwarzkupfers in Salpetersäure erhalten wurde. Man digerirt beide Niederschläge mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, filtrirt ab und verfährt zur Bestimmung von Antimon und Zinn nach Seite 96. Die in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelverbindungen oxydirt man mit Salpetersäure, fällt aus dieser Lösung das Silber (Seite 68) und Blei (Seite 66), entfernt in der abgeheberten Flüssigkeit die Salpetersäure und scheidet das Wismuth electrolytisch aus (Seite 64).

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit II., welche Eisen, Kobalt etc. enthält, wird zur Entfernung von Schwefelwasserstoff etc. eingedampft und im Rückstande werden die Metalle nach dem Seite 148 beschriebenen Verfahren bestimmt.

Gaarkupfer.

In demselben ist ausser den im Schwarzkupfer enthalhaltenen Metallen, noch Kupferoxydul vorhanden. Die Bestimmung der im Gaarkupfer enthaltenen Metalle geschieht wie beim Schwarzkupfer.

Die Bestimmung des Kupferoxyduls gründet sich darauf, dass dasselbe sich mit einer verdünnten, neutralen Silberlösung in der Art umsetzt, dass metallisches Silber und

basisches Kupfernitrat, welche sich ausscheiden, und lösliches Kupfernitrat entstehen.

$3\,Cu_2O + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 2\,Cu_2H_3NO_6 + 2CuN_2O_6 + 6\,Ag.$

Zur Ausführung der Bestimmung löst man etwa 2 g Silbernitrat in 100 CC Wasser und giebt ungefähr 1 g der zu untersuchenden Kupferprobe hinzu. Nach beendeter Umsetzung in der Kälte filtrirt man ab, wäscht den Rückstand mit Wasser vollständig aus und kann nun in demselben entweder das Silber oder das Kupfer electrolytisch bestimmen. Zur Ausführung entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen und trennt Silber von Kupfer nach Seite 91. Will man das Kupfer bestimmen, so fällt man aus der wässerigen Lösung des Rückstandes das Silber als Chlorsilber, entfernt den Ueberschuss an Säure und fällt das Kupfer aus der Lösung von Kupferammoniumoxalat electrolytisch (Seite 62).

Zinn.

Die Verunreinigungen desselben sind in der Regel Kupfer, Blei, Wismuth, Eisen, Zink, Arsen und Antimon.

Durch Oxydation des Metalls mittelst Salpetersäure, geht das Zinn vollständig in unlösliches Oxyd über, während der grösste Theil der beigemengten Metalle in Lösung sich befinden. Das ausgeschiedene Zinnoxyd enthält stets noch bestimmbare Mengen von Blei, Kupfer, Antimon und Arsen zurück. Zur Trennung wendet man die bereits ausführlich beschriebene Methode an und digerirt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium oder erhitzt im Porzellantiegel mit entwässertem Natriumhyposulfit.

Die ungelöst zurückbleibenden Schwefelverbindungen von Kupfer und Blei oxydirt man mit Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der Hauptlösung der Metalle. Das

weitere Verfahren ergiebt sich leicht aus den früheren Beispielen.

Wismuth.

Enthält Blei, Silber, Kupfer, Arsen, Eisen, Kobalt und Nickel.

Löst man eine grössere Menge des Metalls in verdünnter Salpetersäure, fällt nach Entfernung der letzteren die kleine Menge von Silber durch Chlorwasserstoffsäure, und verdünnt das Filtrat stark mit Wasser (siehe Schwarzkupfer), so scheidet sich sämmtliches Wismuth mit Antheilen von anderen Metallen als Chlorid aus. Um das erhaltene Oxychlorid von den übrigen Metallen zu befreien, löst man den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Ausfällung. Wie man zur Bestimmung der übrigen Metalle zu verfahren hat, ist aus vorhergegangenen Beispielen leicht ersichtlich.

Silber.

Spuren von Gold, ferner Blei, Kupfer, Antimon und Arsen.

Das Gold bleibt als solches ungelöst zurück, wenn man eine grössere Menge von Silber in absolut chlorfreier Salpetersäure auflöst. Zur Bestimmung von Blei und Kupfer fällt man das Silber aus stark verdünnter Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt vom Chlorsilber ab und bestimmt nach Entfernung der Chlorwasserstoffsäure Kupfer und Blei nach Seite 91.

Da Antimon und Arsen nur in minimaler Menge vorhanden sein können, so bestimmt man dieselben in einer grösseren Menge von Substanz, fällt zuerst das Silber als Chlorsilber und die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle durch Einleiten des Gases in das heisse Filtrat. Antimon

und Arsen werden durch Digeriren des Niederschlages mit Schwefelnatrium von den übrigen Metallen getrennt und aus der erhaltenen Lösung wie gewöhnlich bestimmt (Seite 99).

Würfelnickel.

Nickel, Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Kobalt, (Kohle, Kieselsäure, Schwefel).

Man löst das Nickel in Salpetersäure, filtrirt das Unlösliche ab und fällt nach Entfernung der Salpetersäure und Lösen des Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure die durch Schwefelwasserstoffgas fällbaren Metalle. Es ist zu empfehlen, den Schwefelwasserstoffniederschlag nochmals zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Durch Digeriren mit Schwefelnatrium werden Antimon und Arsen von Kupfer getrennt und, wie wiederholt angedeutet bestimmt. Es ist bei Bestimmung des Antimons zu berücksichtigen, dass der in Salpetersäure unlösliche Rückstand (Kieselsäure etc.), Antimon beigemengt enthalten kann und hierauf zu prüfen ist.

Zur Trennung von Kobalt und Nickel von Eisen verdampft man die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, oxydirt den Rückstand mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser und löst in Wasser unter Hinzufügen von etwas Essigsäure.

Man führt nun die Metalle durch Kaliumoxalat in oxalsaure Doppelsalze über und fällt aus dieser Lösung Kobalt und Nickel auf Zusatz von Essigsäure. Zur Bestimmung der beiden Metalle und zur Bestimmung des Eisens im Filtrate verfährt man nach der Seite 132 angegebenen Methode.

Handelt es sich nur um Bestimmung des Eisens, so fällt man die drei Metalle aus der Lösung der oxalsauren Doppelverbindungen electrolytisch, bestimmt deren Gewicht und

ermittelt das Eisen in der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes maassanalytisch (Seite 77).

Roheisen, Stahl, Spiegeleisen, Ferromangan.

Bestandtheile: Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Chrom, Aluminium, Titan, Arsen, Antimon, Calcium, Magnesium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff.

Wenn es sich um eine vollständige Analyse des Eisens handelt, so ist es zweckmässig, eine grössere Menge desselben in Lösung zu bringen, auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und aliquote Theile der Lösung zu verwenden. In vielen Fällen handelt es sich nur um Bestimmung von Kupfer oder Mangan oder auch um besondere Bestimmung einiger anderer Metalle. Im Folgenden soll zuerst die vollständige Analyse und dann die gesonderte Bestimmung einiger Metalle beschrieben werden. Ungefähr 5 bis 10 g des gereinigten Eisenpulvers oder der Bohrspäne löst man in einer geräumigen Platin- oder Porzellanschale in Chlorwasserstoffsäure und verdampft die Lösung zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, lässt dieselbe einige Zeit einwirken, verdünnt mit Wasser und filtrirt das Unlösliche, Graphit, Kieselsäure, Titaneisen, Chrom-, Phosphor- und Kohlenstoffeisen ab. Man äschert das Filter mit dem Niederschlage ein, schmilzt mit etwa dem gleichen Gewichte einer aus gleichen Theilen Soda und Salpeter bestehenden Mischung, löst in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und verdampft im Wasserbade. Zur Ausscheidung der Kieselsäure erhitzt man den Rückstand noch kurze Zeit im Sandbade, befeuchtet nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure, versetzt mit Wasser, erwärmt und filtrirt die Kieselsäure ab. Dieselbe wird be-

stimmt und auf Titansäure geprüft. Das Filtrat enthält ausser Chrom noch den Rest von Kieselsäure und Titansäure, ferner kleine Mengen von Eisen und Aluminium. Zur vollständigen Abscheidung von Kieselsäure und Titansäure verdampft man zur Trockne, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und erhitzt bis alle Chlorwasserstoffsäure entfernt ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und fällt die Titansäure durch längeres Kochen der Lösung. Die von Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt man zur Bestimmung des Chroms durch Eindampfen, neutralisirt die freie Schwefelsäure mit Ammoniak, führt Eisen, Aluminium und Chrom in oxalsaure Doppelsalze über und bewirkt die Trennung von Chrom nach der Seite 85 angegebenen Methode.

Zur Bestimmung von Eisen, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer, Calcium und Magnesium wird ein aliquoter Theil der chlorwasserstoffsauren Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und der entstandene Niederschlag nach längerem Stehen in der Wärme abfiltrirt.

Da Arsen und Antimon in der Regel nur in minimaler Menge vorhanden sind, so kann man das ausgeschiedene Schwefelkupfer direct mit Salpetersäure oxydiren und das Kupfer electrolytisch fällen. Ist das Metall indess infolge Ausscheidung von Arsen oder Antimon geschwärzt, so behandelt man den Kupferniederschlag wie Seite 64 angegeben.

In der vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff durch Eindampfen, oxydirt mit Wasserstoffsuperoxyd oder wenig Bromwasser (keinesfallsmit Salpetersäure), löst in Wasser auf Zusatz von wenig Essigsäure und führt die

Metalle mit Kaliumoxalat, ohne Ammoniumoxalat, in oxalsaure Doppelverbindungen über. Das hierbei unlöslich zurückbleibende Calciumoxalat wird abfiltrirt und zur Bestimmung des in demselben enthaltenen Mangans nach Seite 114 verfahren. Erhitzt man nun die mit Wasser verdünnte*) Flüssigkeit zum Kochen und fügt concentrirte Essigsäure im Ueberschuss hinzu, so entsteht ein Niederschlag, welcher alles Zink, Kobalt, Nickel und Magnesium und einen Theil des Mangans, als Oxalate enthält; die überstehende Flüssigkeit enthält Eisen, Aluminium und den Rest des Mangans als oxalsaure Doppelsalze gelöst. Nach sechsstündigem Stehen des bedeckten Glases in der Wärme filtrirt man ab, wäscht mit der aus gleichen Volumen Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Waschflüssigkeit aus und löst den getrockneten Niederschlag in Ammoniumoxalat. Zur Trennung des Zinks, Kobalts und Nickels von Mangan und Magnesium verfährt man nach Seite 127. Um in der von den Oxalaten abfiltrirten Flüssigkeit Eisen, Aluminium und Mangan zu bestimmen, entfernt man Essigsäure und Alkohol gänzlich durch Eindampfen und trennt, wie Seite 84 angegeben wurde. Da der Gehalt an Zink, Kobalt etc. in den meisten Fällen nur sehr gering ist, so empfiehlt es sich, um die Abscheidung der Oxalate und auch das Sammeln des Niederschlages zu erleichtern, vor Zusatz der Essigsäure, etwa 0,2 g Magnesium, in Form von Chlorid**) hinzuzufügen, so dass durch Essigsäure ein Niederschlag von Magnesiumoxalat mit den anderen oxalsauren Verbindungen entsteht. In diesem Falle bestimmt man das Magnesium im Roheisen, wenn es hierauf

*) Man richtet die Verdünnung so ein, dass in je 50 CC der zu fällenden Flüssigkeit etwa 0,4 bis 0,5 g Eisen gelöst enthalten sind.

**) Man löst Magnesiumoxyd in Chlorwasserstoffsäure und entfernt die freie Säure durch Eindampfen.

überhaupt ankommt, in einer anderen Probe mit irgend einem anderen Metall (z. B. Kupfer) gleichzeitig. Bei Anwendung von Magnesium enthält der durch Essigsäure hervorgerufene Niederschlag auch die ganze Menge von Mangan.

Zur alleinigen Bestimmung des Mangans im Roheisen verwendet man entweder einen aliquoten Theil der chlorwasserstoffsauren Lösung oder eine besondere Probe 0,2 bis 0,5 g des Eisens und verfährt hierzu, wie beim Spatheisenstein (Seite 114) angegeben wurde. Handelt es sich um Bestimmung von Kupfer, so versetzt man die von Säure befreite, am Besten vorher oxydirte Lösung, mit Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss und electrolysirt, wie früher angegeben. Man kann auch die chlorwasserstoffsaure Auflösung mit Schwefelwasserstoff fällen und das Kupfer aus salpetersaurer Lösung abscheiden. (Siehe S. 63.)

Bestimmung von Arsen und Antimon.

Da diese Metalle nur in geringer Menge vorhanden sind, so verwendet man zu deren Bestimmung etwa 10 g Roheisen und digerirt mit Königswasser. Nach erfolgter Auflösung entfernt man das Königswasser durch Eindampfen, übergiesst den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und erhitzt zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure.

In die mit Wasser verdünnte heisse Lösung leitet man in der Wärme und nachher in der Kälte einen Strom von Schwefelwasserstoffgas (Seite 129), filtrirt nach längerem Stehen den aus Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkupfer und Schwefel bestehenden Niederschlag ab, wäscht vollständig aus und digerirt mit Schwefelnatrium. Die erhaltene Lösung ist wie die eines Polysulfids zu behandeln und Antimon und Arsen nach der Seite 99 angegebenen Methode zu trennen.

Bestimmung des Phosphors.

Man digerirt etwa 2 g des Eisens mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 bis zur vollständigen Zersetzung. Bleibt hierbei ein kohliger Rückstand, so giesst man die salpetersaure Lösung ab und erwärmt mit Königswasser. Salpetersäure und Königswasser werden durch Eindampfen bis zur Trockne gänzlich entfernt und der Rückstand zur Ueberführung der Nitrate in Chloride zwei bis dreimal mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, beziehungsweise zur Trockne eingedampft. Den Rückstand übergiesst man nun mit Wasser, erhitzt und bringt das Eisen auf Zusatz von möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure in Lösung. Zur Ueberführung des Eisens etc. in oxalsaures Doppelsalz löst man unter Erwärmen die sechs- bis achtfache Menge des Eisens (auf Oxyd bezogen) betragende Mischung von 1 Thl. festem Kaliumoxalat mit 5 bis 6 Thln. Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit auf, verdünnt mit Wasser auf 250 bis 300 CC und unterwirft die die vorher auf etwa 80^0 erhitzte Flüssigkeit der Electrolyse. Man setzt das Erwärmen während der Electrolyse fort (die Flüssigkeit darf in keinem Falle bis zum Kochen erhitzt werden, da das Eisen sonst abblättert) und giesst nach beendeter Reduction die Flüssigkeit ab. Zur Bestimmung der Phosphorsäure verfährt man, wie Seite 88 angegeben wurde.

Zur Bestimmung des Phosphors sind 2 g Eisen ausreichend, auch wenn nur wenig Phosphor vorhanden ist. Will man mehr Substanz verwenden, so ist anzuempfehlen, die Flüssigkeit nach Ueberführen in Oxalate auf mehrere Schalen zu vertheilen. Es lässt sich nämlich, wenn nur etwa 2 g Eisen in der zu electrolysirenden Flüssigkeit enthalten sind, diese Menge bei Anwendung eines Stromes

von etwa 20 CC Knallgas in der Minute innerhalb 2 Stunden abscheiden, während die Reduction von beispielsweise 4 g Eisen, der schlechten Leitungsfähigkeit des letzteren wegen, circa 7 Stunden in Anspruch nimmt.

Da bei der Bestimmung von Phosphor die Gewichtsbestimmung von Eisen nicht in Frage kommt, so lässt sich die Electrolyse ebensogut in einem Becherglase ausführen; man benutzt alsdann als negative Electrode ein grosses leichtes Platinblech, welches an einem Platindraht befestigt und mit dem Zinkpol verbunden wird.

Bestimmung des Schwefels.

Zur Ueberführung des im Eisen enthaltenen Schwefels in Schwefelsäure oxydirt man etwa 2 g desselben mit Königswasser und filtrirt das Unlösliche ab. Da im Rückstand noch ein Theil des Schwefels enthalten sein kann, so schmilzt man denselben mit einer kleinen Menge einer aus Salpeter und Soda bestehenden Mischung, löst nach dem Erkalten in Chlorwasserstoffsäure und vereinigt die Lösung mit der ersteren. Zur Entfernung von Königswasser und Ueberführung der Nitrate in Chloride resp. in Oxalate verfährt man wie vorhin. Hat man das Eisen electrolytisch ausgeschieden, so giesst man die Flüssigkeit ab, kocht zur Entfernung des Ammoniaks, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Tabellen zur Berechnung der Analysen.

	Atomgewicht.	Gefunden.	Gesucht.	Factor.
Aluminium . .	27,04	Al_2O_3	Al	0,5304
Antimon	120,29	Sb	Sb_2O_3	1,19902
			Sb_2S_3	1,39879
Arsen	74,9	As	As_2O_3	1,31962
			As_2O_5	1,53271
			As_2S_3	1,64192
Baryum	136,86	$BaSO_4$	Ba	0,58819
		$BaCO_3$	Ba	0,69574
			BaO	0,77688
Beryllium . . .	9,08	BeO	Be	0,36262
Blei	206,39	PbO_2	Pb	0,86605
			PbO	0,93303
			$PbCl_2$	1,16289
Bor	10,9	$KBFl_4$	B	0,08639
			B_2O_3	0,27613
Brom	79,76	AgBr	Br	0,42556
Cadmium	111,7	Cd	CdO	1,14288
			CdS	1,28630
Caesium	132,7			
Calcium	39,91	CaO	Ca	0,71433
		$CaCO_3$	Ca	0,40006
			CaO	0,56004

	Atomgewicht.	Gefunden.	Gesucht.	Factor.
Cer	141,2			
Chlor	35,37	AgCl	Cl	0,24729
		Ag	Cl	0,32853
Chrom	52,45	Cr_2O_3	Cr	0,81419
			CrO_3	1,18581
Didym	145,0			
Eisen	55,88	Fe	FeO	1,28561
			Fe_2O_3	1,42842
Erbium	166,0			
Fluor	19,06	$CaFl_2$	Fl	0,48853
Gold	196,2	Au	Au_2O_3	1,12202
Jod	126,54	AgJ	J	0,54031
		Ag	J	1,17546
Kalium	39,03	Pt	K	0,40129
			K_2O	0,48848
			KCl	0,76495
			K_2SO_4	0,89389
Kobalt	58,60	Co	CoO	1,27116
Kohlenstoff . .	11,97	CO_2	C	0,272727
		$CaCO_3$	CO_2	0,43995
Kupfer	63,18	Cu	CuO	1,25261
			CuS	1,25309
Lanthan	138,5			
Lithium	7,01	LiCl	Li	0,165408
			Li_2O	0,35370
		Li_3PO_4	Li	0,18156
			Li_2O	0,38824
			LiCl	1,09764
Magnesium . .	23,94	$Mg_2P_2O_7$	Mg	0,21614
			MgO	0,36024

	Atomgewicht.	Gefunden.	Gesucht.	Factor.
Mangan	54,8	Mn_3O_4	Mn	0,72029
			MnO	0,93007
			Mn_2O_3	1,03496
		MnO_2	Mn	0,63192
			MnO	0,81596
			Mn_2O_3	0,90798
		$MnSO_4$	Mn	0,36383
			MnO	0,46979
			Mn_2O_3	0,52277
Molybdän . . .	95,9	MoS_3	Mo	0,49989
Natrium	22,99	NaCl	Na	0,39393
			Na_2O	0,53067
			Na_2SO_4	1,21488
Nickel	58,6	Ni	NiO	1,27116
Niob	93,7			
Osmium	195			
Paladium . . .	106,2			
Phosphor . . .	30,96	$Mg_2P_2O_7$	P	0,27952
			P_2O_5	0,63976
Platin	194,43	Pt	PtO_2	1,16417
Quecksilber . .	199,8	Hg	Hg_2O	1,03994
			HgO	1,07988
			HgCl	1,17703
			Hg_2S	1,08003
			HgS	1,16006
Rhodium	104,1			
Rubidum	85,2			
Ruthenium . .	103,5			
Schwefel	31,98	$BaSO_4$	S	0,13744
			SO_3	0,34322
			SO_4	0,41181

	Atomgewicht.	Gefunden.	Gesucht.	Factor.
Selen	78,87			
Silber	107,66	Ag	Ag_2O	1,07412
			AgCl	1,32853
Silicium	28	SiO_2	Si	0,46729
Stickstoff . . .	14,01	Pt	N	0,14411
			NH_3	0,17497
			NH_4	0,18526
Strontium . . .	87,3	$SrSO_4$	Sr	0,47673
			SrO	0,56389
Tantal	182			
Tellur	127,7			
Thallium	203,7	Tl_2O	Tl	0,9623
Thorium	231,96			
Titan	50,25	TiO_2	Ti	0,61154
Uran	239,8	UO_2	U	0,88249
			U_3O_8	1,03916
Vanadin	51,1	V_2O_5	V	0,56154
Wasserstoff . .	1	H_2O	H	0,11136
Wismuth	207,5	Bi	Bi_2O_3	1,11538
Wolfram	183,6	WoO_3	Wo	0,79316
Yttrium	89,6			
Zink	64,88	Zn	ZnO	1,24599
			ZnS	1,49291
Zinn	117,35	Sn	SnO_2	1,27201
Zirkon	90,4	ZrO_2	Zr	0,73904

Die Reagentien.

Kaliumoxalat.

Das krystallisirte Kaliumoxalat des Handels enthält stets nachweisbare Mengen von Eise und Blei. Um dasselbe zu reinigen, bereitet man in emer Porzellanschale eine Lösung von 1 Theil Salz in 3 Theilen Wasser und fügt tropfenweise Schwefelammonium hinzu, so lange als durch dieses Reagens noch eine Fällung entsteht.

Man erwärmt nun die Lösung im Wasserbade, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, und filtrirt durch ein Faltenfilter ab. Um den geringen Ueberschuss an Schwefelammonium zu zersetzen, leitet man längere Zeit einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, bis dieselbe farblos erscheint und mit Nitroprussidnatrium keine Reaction mehr giebt. Den ausgeschiedenen Schwefel lässt man absitzen und hebert die klare Flüssigkeit ab.

Ammoniumoxalat.

Man constatirt in demselben die nämlichen Verunreinigungen wie im Kaliumoxalat. Zur Reinigung des Salzes bereitet man eine gesättigte heisse Lösung desselben und fällt mit Schwefelammonium. Man erhitzt so lange über der freien Flamme, bis der ausgeschiedene Niederschlag sich zusammenballt und filtrirt heiss, unter Anwendung eines Heisswassertrichters. Im Filtrate scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit der grössere Theil des Ammoniumoxalats

krystallinisch aus. Man giesst die überstehende Lösung ab und entfernt den Rest durch Filtration durch Asbest, unter Anwendung einer Saugpumpe.

Oxalsäure.

Die Verunreinigungen derselben sind gleicher Art, wie die der oxalsauren Alkalien, so dass sie zu ihrer Reinigung wiederholt umkrystallisirt werden muss.

Ammoniumsulfat.

Zur Reinigung desselben verfährt man wie beim Ammoniumoxalat.

Schwefelnatrium.

Das krystallisirte Schwefelnatrium des Handels ist, ganz abgesehen von seiner grossen Unreinheit, keineswegs Monosulfid, sondern Gemenge mit Polysulfiden und Natronhydrat. Der Gehalt an letzterem erklärt auch wohl die Anwesenheit von Thonerde, welche das Präparat stets in grösserer Menge enthält. Will man das käufliche Schwefelnatrium überhaupt verwenden, so ist man genöthigt, die Lösung desselben vorher unter Luftabschluss mit Schwefelwasserstoffgas völlig zu sättigen. Es ist daher vorzuziehen, das Präparat selbst darzustellen, zu welchem Zwecke folgendes Verfahren zu empfehlen ist. Aus Alkohol gereinigtes Natronhydrat wird in solcher Menge in Wasser gelöst, dass die Lösung ein specifisches Gewicht von etwa 1,35 besitzt. Die Flüssigkeit wird in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte bei Luftabschluss mit möglichst reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt, bis keine Volumvermehrung mehr zu beobachten ist. Das Schwefelwasserstoffgas leitet man zur Reinigung durch eine mit Wasser

gefüllte Waschflasche und sodann durch mehrere mit Baumwolle oder Watte beschickte Glasröhren. Nach vollständiger Sättigung filtrirt man die Lösung von dem ausgeschiedenen Niederschlage ab und vermischt sie mit der anderen Hälfte der Natronhydratlösung. In das Gemisch beider leitet man wiederum bei Luftabschluss Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung und filtrirt sodann aufs Neue. Das schwach gefärbte Filtrat dampft man in einer geräumigen Platin- oder dünnen Porzellanschale über lebhaftem, freien Feuer möglichst schnell ein. Die Flüssigkeit siedet ohne jedes Stossen, wenn man eine Platinspirale hineingiebt. Sobald sich auf der Oberfläche eine dünne Krystallhaut ausscheidet, unterbricht man das Sieden und füllt die Flüssigkeit noch heiss in kleine, mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehene Flaschen. Es empfiehlt sich, den Abschluss der Luft durch geschmolzenes Parafin vollkommen zu machen. Zur Trennung des Antimons von Zinn muss die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,22 bis 1,225 besitzen.

Alkohol.

Der zum Auswaschen der Metalle dienende Alkohol muss säurefrei und möglichst absolut sein. Man lässt denselben in einem geräumigen Destillirkolben etwa 12 Stunden lang über gebranntem Kalk stehen und destillirt alsdann im Wasser- oder Dampfbade ab. Derselbe darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Analytische Belege.

Von den vielen Bestimmungen, welche innerhalb mehrerer Jahre im hiesigen Laboratorium, auch von Studirenden ausgeführt wurden, theile ich im Folgenden nur die hauptsächlichsten mit.

Bestimmung von Eisen.

Es wurden Chlorid- und Sulfatlösungen angewendet. Eisenbestimmungen in kryst. Eisenammoniumsulfat ergaben 14,21, 14,22, 14,25, 14,23 pCt. Eisen. Die berechnete Menge beträgt 14,28 pCt. Eisen.

Bestimmung von Kobalt.

Reines metallisches Kobalt (aus oxalsaurem Kobalt erhalten) wurde sowohl in Chlorwasserstoffsäure als auch in Schwefelsäure gelöst und nach Ueberführung in oxalsaures Doppelsalz electrolysirt. Es wurden erhalten 99,98, 99,99, 99,97, 99,99 pCt. Kobalt statt 100.

Bestimmung von Nickel.

Es wurde in gleicher Weise wie vorhin verfahren und gefunden 99,99, 99,98, 99,97, 99,99 pCt. Nickel statt 100.

Bestimmung von Zink.

Als Ausgangssubstanz diente reines Zinkoxyd (aus oxalsaurem Zink dargestellt), von welchem abgewogene Mengen

in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure gelöst wurden. Gefunden wurde 99,96, 99,95, 99,99, 99,98 und 100 pCt., auf metalliches Zink bezogen.

Bestimmung von Mangan.

Reines Manganoxydoxydul (durch Glühen von reinem oxalsaurem Mangan erhalten) wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, eingedampft und die Lösung des Rückstandes mit Kaliumoxalat in Mangandoppelsalz übergeführt. Das ausgeschiedene Superoxyd wurde theils in Oxydoxydul übergeführt, theils in Mangansulfat umgewandelt.

Erhalten wurde: 99,99, 99,99, 100,01, 100,02, 99,98, 100,01 pCt. Mn_3O_4.

Bestimmung von Kupfer.

Gewogene Mengen von reinem krystallisirtem Kupfersulfat wurden in Wasser gelöst und das Kupfer sowohl aus der mit Ammoniumoxalat als auch mit Schwefelsäure versetzten Lösung gefällt. Die berechnete Menge von Kupfer im Vitriol beträgt 25,39 pCt., nach der ersten Methode wurden gefunden 25,28, 25,29, 25,30, 25,28 pCt., nach der zweiten Methode 25,28, 25,20, 25,29, 25,25 pCt. Kupfer.

Bestimmung von Wismuth.

Zu den Versuchen wurde Wismuthnitrat in Ammoniumdoppelsalz übergeführt. Die im Nitrat enthaltene Menge von Wismuth wurde mit der gefundenen Menge Wismuth verglichen und 99,95, 99,98, 99,97, 99,99 pCt. statt 100 pCt. erhalten.

Bestimmung von Cadmium.

Das Cadmium wurde in Form von Sulfat angewendet und der Gehalt an Metall durch Gewichtsanalyse besonders

ermittelt. Statt 100 der angewendeten Menge wurden 99,97, 99,95, 99,99, 99,98 pCt. Cadmium erhalten.

Bestimmung von Platin.*)

Zur Bestimmung desselben wurden Lösungen von Platinchlorid, sowie von Ammoniumplatinchlorid, Kaliumplatinchlorid, Kaliumplatinbromid, Ammoniumplatinbromid und Platintetrabromid angewendet.

0,9474 g Ammoniumplatinchlorid lieferte 0,4161 g Platin = 43,92 pCt, 1,5101 g desselben Salzes = 0,6634 g Platin = 43,93 pCt., 1,356 g Kaliumplatinchlorid gab 0,5438 g Platin = 40,103 pCt., 1,7345 g desselben Salzes = 0,6956 g Pt = 40,104 pCt., 8,2558 g Salz = 3,3110 g Pt = 40,105 pCt. Pt.

Bestimmung von Antimon.

Es wurde reines wasserfreies Antimontrisulfid dargestellt und abgewogene Mengen in Natriumsulfid gelöst. Die theoretische Menge von Antimon in demselben beträgt 71,49 pCt., erhalten wurden 71,48, 71,50, 71,49, 71,47, 71,54 pCt. Antimon.

Um die Seite 113 angegebene Methode zu prüfen, wurden abgewogene Mengen von Antimontrisulfid mit entwässertem Natriumhyposulfit erhitzt und das Antimon nach vorheriger Oxydation des Polysulfids mit Wasserstoffsuperoxyd electrolytisch bestimmt. Erhalten wurden 71,40, 71,57, 71,54, 71,57, 71,64 pCt. Antimon.

---

*) Auf Silber und Quecksilber bezügliche Controllversuche sind wiederholt von anderer Seite erbracht worden, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

Die Belege für Platin bilden gleichzeitig solche für Kalium.

Bestimmung von Zinn.

In einer Lösung von absolut reinem Zinnchlorid wurde der Gehalt an Zinn, durch Ueberführen in Zinnoxyd gewichtsanalytisch bestimmt.

Zur electrolytischen Bestimmung wurde das Zinn sowohl in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz als auch, durch Versetzen mit Schwefelammonium, in Sulfosalz umgewandelt. Gefunden wurden 99,99, 99,97, 99,98, 99,99, 99,95, 99,97, 99,98 pCt. Zinn.

Trennung des Eisens von Kobalt.

Zur Analyse wurden reines metallisches Kobalt und Eisendoppelsalz, dessen Gehalt an Eisen noch besonders ermittelt wurde, angewendet. 0,1087 g Kobalt und 0,0989 g Eisen lieferten 0,2075 g anstatt 0,2076 g Eisen + Kobalt, resp. 0,0989 g Eisen; eine gleiche Menge beider Metalle lieferte 0,2080 g Co + Fe, darin Fe = 0,0992 g, eine dritte Menge gab 0,2072 g beider Metalle, darin Fe = 0,0989 g.

Trennung des Eisens von Nickel.

Es wurde wie vorhin verfahren. 0,1059 g Nickel und 0,0989 g Eisen gaben 0,2045 g Ni + Fe, anstatt 0,2048 g, darin Fe = 0,0989 g. Dieselbe Menge Ni und Fe lieferte 0,2050, darin Fe = 0,0989 g. 0,1034 g Ni und 0,1978 g Fe gaben 0,3012 g, das ist die verlangte Menge beider Metalle, darin Fe = 0,1978 g. Eine gleiche Menge lieferte 0,3013 g Ni + Fe, darin Fe = 0,1978 g.

Trennung des Eisens von Zink.

Eine Mischung, bestehend aus 92,26 pCt. Fe und 7,74 pCt. Zn gab 92,20 pCt. Fe (7,80 pCt. Zn), 92,21 pCt. Fe (7,79 pCt. Zn), 92,26 pCt. Fe (7,74 pCt. Zn).

Ein Gemenge von 80 pCt. Fe und 20 pCt. Zn lieferte 80 pCt. Fe (20 pCt. Zn); 80,1 pCt. Fe (19,9 pCt. Zn); 79,9 pCt. Fe (20,1 pCt. Zn).

Trennung von Eisen (Kobalt, Nickel, Zink) und Aluminium.

Als Ausgangsmaterial diente eine Mischung von Eisendoppelsalz und Alaun. Ein aus 95 pCt. Fe (auf Metall bezogen) und 5 pCt. Al (ebenfalls auf Metall bezogen) bestehendes Gemenge gab 95,01 pCt. Fe (5,09 pCt. Al); 95,02 pCt. Fe (5,08 pCt. Al); 95,0 pCt. Fe (5,0 pCt. Al.) Desgleichen 80 pCt. Fe und 20 pCt. Al = 80,04 pCt. Fe und 19,06 pCt. Al; 80,02 pCt. Fe und 19,08 pCt. Al = 79,09 pCt. Fe und 20,01 pCt. Al. Desgleichen 60 pCt. Fe und 40 pCt. Al = 60,01 pCt. Fe und 39,09 pCt. Al; 60,02 pCt. Fe und 39,08 pCt. Al = 60,02 pCt. Fe und 39,08 pCt. Al. Desgleichen 10 pCt. Fe und 90 pCt. Al = 10 pCt. Fe und 90 pCt. Al, 10,02 pCt. Fe und 89,08 pCt. Al.

1,9672 g Eisendoppelsalz und 0,15794 g Al_2O_3 lieferte 14,21 pCt. statt 14,28 pCt. Eisen; 1,39730 g Eisendoppelsalz und 0,17912 g Al_2O_3 lieferte 14,23 pCt. Eisen.

Aehnliche Resultate wurden bei der Trennung von Kobalt, Nickel oder Zink von Thonerde erzielt.*)

Trennung des Eisens (Kobalts, Nickels, Zinks) von Chrom.

Zur Analyse wurden abgewogene Mengen von reinem Eisendoppelsalz und Chromalaun angewendet. 0,2545 g Fe und 0,0565 g Cr gaben 0,2543 g Fe und 0,0566 g Cr; ferner

*) Siehe Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XVII. 2467.

0,2544 g Fe und 0,0566 g Cr = 0,2545 g Fe und 0,0567 g Cr, 0,2544 g Fe und 0,0566 g Cr.

Versuche mit Kobalt, Nickel und Zink gaben gleich gute Resultate.*)

Trennung von Eisen (Kobalt, Nickel, Zink) und Mangan.

Als Ausgangssubstanz diente ein Gemenge von Eisendoppelsalz mit Manganammoniumsulfat ($MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$). Angewendet wurden 0,2647 g Eisensalz und 0,2857 g Mangansalz, 1,1992 g Fesalz und 1,0110 g Mnsalz, 1,0995 g Fesalz und 1,2065 g Mnsalz, 1,2020 g Fesalz und 1,2179 g Mnsalz, 1,2050 g Fesalz und 1,4065 Mnsalz. Gefunden wurden 14,19, 14,21, 14,22, 14,25, 14,23 pCt. Eisen statt 14,28 pCt. Eisen.**)

Trennung von Eisen (Kobalt, Nickel, Zink) und Mangan und Aluminium.

Eingewogen wurde Mohr'sches Salz, Manganoxydoxydul und Aluminiumoxyd. Die einzelnen Substanzen wurden gelöst und abgemessene Theile der auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Lösung gemischt. Angewendet wurden z. B. 0,1220 g Eisen, 0,0610 g Mangan, 0,0505 g Aluminiumoxyd. Erhalten wurden 0,1220 g Fe, 0,0610 g Mn; 0,1220 g Fe, 0,0615 g Mn; 0,1215 g Fe, 0,0610 g Mn u. s. f.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Chrom.

Zu den Versuchen wurden verwandt Eisendoppelsalz, metallisches Kobalt, Nickeloxydul und Zinkoxyd einerseits

*) Siehe Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XIV. 2771.

**) Weitere auf Trennung von Kobalt etc. bezügliche Belege, ibid. XIV. 2771.

und reiner Chromalaun oder Chromammoniumoxalat andererseits.

Zur Trennung des Eisens von Chrom wurden beispielsweise 0,2120 g Fe und 0,0460 g Cr angewendet und 0,2120 g Fe und 0,0460 g Cr; 0,2120 g Fe und 0,0465 g Cr; 0,2125 g Fe und 0,0465 g Cr gefunden.

Gleich gute Resultate ergaben die auf Trennung des Chroms von Kobalt, Nickel und Zink bezüglichen Versuche.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Mangan, Chrom und Aluminium.

Angewendet wurden 0,1220 g Fe, 0,0305 g Mn, 0,0464 g Cr, 0,0505 g Al_2O_3. Gefunden 0,1220 g Fe, 0,1220 g Fe, 0,1215 g Fe, 0,0305 g Mn, 0,0315 g Mn, 0,0305 g Mn, 0,0465 g Cr, 0,0460 g Cr, 0,0460 g Cr, 0,0505 g Al_2O_3, 0,0510 g Al_2O_3, 0,0515 g Al_2O_3.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink von Uran.

Angewendet wurden Gemenge von Eisendoppelsalz, Kobalt, Nickeloxydul, Zinkoxyd mit Uranoxydul. Angewendet wurde u. A. 0,2155 g Fe und 0,0532 g Ur; 0,2850 g Fe und 0,0795 g Ur; 0,2155 g Fe und 0,0532 g Ur. Gefunden: 0,2155 g Fe und 0,053 g Ur; 0,2848 g Fe und 0,0798 g Ur; 0,2155 g Fe und 0,0533 g Ur.

Eisen von Beryllium und Aluminium.

Als Ausgangssubstanzen dienten Eisendoppelsalz, Beryllium- und Aluminiumoxyd. Angewendet 0,0960 g Fe, 0,0280 g Be_2O_3, 0,0505 g Al_2O_3. Gefunden 0,0960 g Fe, 0,0960 g Fe, 0,0955 g Fe, 0,0515 g Al_2O_3, 0,0500 g Al_2O_3, 0,0504 g Al_2O_3. Be_2O_3 wurde nicht bestimmt.

Eisen von Zirkon.

Angewendet 0,0960 g Fe, 0,05 und 0,10 g ZrO_2. Gefunden 0,0970 g Fe, 0,0960 g Fe, 0,0960 g Fe.

Eisen und Vanadin.

Angewendet 0.0960 g Fe und 0.05 und 0,10 g Vanadinsäure. Erhalten wurde 0,0960 g Fe, 0.0960 g Fe. 0,0955 g Fe, 0,0960 g Fe.

Eisen von Mangan, Aluminium und Phosphorsäure.

Zu den Versuchen dienten Gemenge von Mohr'schem Salz mit Mn_3O_4 und Aluminiumphosphat. Angewendet wurden 0,1220 g Fe, 0,0694 g Mn, 0,0505 g Al_2O_3, 0,0223 g Phosphorsäure. Gefunden wurden 0,1220 g Fe, 0,1215 g Fe, 0,1220 g Fe, 0,0690 g Mn, 0,0695 g Mn, 0,0690 g Mn. Thonerde und Phosphorsäure wurden nicht bestimmt.

Eisen von Mangan und Schwefelsäure.

Angewendet 0,4220 g Fe, 0,1010 g Mn, 0,0248 g Schwefelsäure (auf SO_3 bezogen). Gefunden 0,4220 g Fe, 0,4215 g Fe, 0,4210 g Fe, 0,1015 g Mn, 0,1015 g Mn, 0,1020 g Mn, 0,0250 g SO_3, 0,0240 g SO_3, 0,0245 g SO_3.

Kupfer von Eisen.

Als Ausgangsmaterial dienten Eisenoxydalaun und Kupfersulfat. Angewendet wurden 0,14225 g Cu und 0,1 g Fe. Erhalten 0,1425 g Cu, 0,14225 g Cu, 0,1425 g Cu, 0,1420 g Cu.

Kupfer von Nickel.

Angewendet 0,14225 g Cu und 0,1 g Ni. Erhalten 0,14275 g Cu, 0,1425 g Cu, 0,1430 g Cu.

Aehnliche Resultate wurden bei der Trennung des Kupfers von Kobalt, Zink u. s. w. erhalten.*)

Cadmium von Zink.

Als Ausgangssubstanzen dienten Gemenge von reinem Zinkoxyd und Cadmiumoxyd. Angewendet wurden 1) 0,1026 g ZnO = 0,0847 g Zn und 0,1169 g CdO = 0,1022 g Cd. Erhalten 0,0843 g Zn und 0,1016 g Cd. 2) 0,1923 g ZnO = 0,1543 g Zn und 0,1354 g CdO = 0,1184 g Cd. Erhalten 0,1543 g Zn und 0,1188 g Cd.**)

Antimon von Arsen.

Zu den Versuchen wurden gewogene Mengen von As_2O_3 in As_2O_5 übergeführt und mit reinem Sb_2S_3 gemengt, aus einer Lösung in Schwefelnatrium getrennt. Angewendet wurden Mischungen, bestehend aus 67,48 pCt. Sb_2S_3 und 32,52 pCt. As_2O_3, 50,77 pCt. Sb_2S_3 und 49,23 pCt. As_2O_3, 42,20 pCt. Sb_2S_3 und 57,80 pCt. As_2O_3, 32,20 pCt. Sb_2S_3 und 67,80 pCt. As_2O_3. Erhalten 67,56 pCt., 50,97, 42.09, 32,23 pCt. Sb.***)

Antimon von Zinn.

Angewendet Gemenge von 29,91 pCt. Sb_2S_3 und 70,09 pCt. SnO_2, 40,95 pCt. Sb_2S_3 und 59,05 pCt. SnO_2, 60,19 pCt. Sb_2S_3 und 39,81 pCt. SnO_2, 77,89 pCt. Sb_2S_3 und 22,11 pCt. SnO_2. Gefunden wurden 30,07 pCt. Sb_2S_3 und 70,07 pCt. SnO_2, 40,91 pCt. Sb_2S_3 und 58,99 pCt. SnO_2, 60,20 pCt. Sb_2S_3 und 93,91 pCt. SnO_2, 77,93 pCt. Sb_2S_3 und 21,96 pCt. SnO_2.†)

---

*) Classen. Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft XVII. 2470.

**) Analysen von Herrn S. Eliasberg ausgeführt.

***) Analysen von Herrn Dr. Rob. Ludwig ausgeführt.

†) Analysen von Herrn Dr. Rob. Ludwig ausgeführt.

Antimon von Arsen und Zinn.

Angewendet Gemenge von 43,62 pCt. Sb_2S_3, 31,24 pCt. SnO_2, 25,14 pCt. As_2O_3 (als As_2O_5 in Lösung), 32,13 pCt. Sb_2S_3, 22,29 pCt. SnO_2, 45,58 pCt. As_2O_3, 28,00 pCt. Sb_2S_3, 22,92 pCt. SnO_2, 49,08 pCt. As_2O_3. Gefunden 43,70 pCt., 32,19 pCt., 28,10 pCt. Sb_2S_3. (Ludwig.)

Antimon, Arsen und Zinn.

Angewendet 31,60 pCt. Sb_2S_3, 41,77 pCt. SnO_2, 26,63 pCt. As_2O_3, 26,61 pCt.. Sb_2S_3, 39,82 pCt. SnO_2, 33,57 pCt. As_2O_3, 19,80 pCt. Sb_2S_3, 30,49 pCt. SnO_2, 49,71 pCt. As_2O_3. Gefunden 31,56 pCt. Sb_2S_3, 41,83 pCt. SnO_2, 26,88 pCt. As_2O_3. 26,59 pCt. Sb_2S_3, 39,71 pCt. SnO_2, 34.09 pCt. As_2O_3. 19,77 pCt. Sb_2S_3, 30,15 pCt. SnO_2, 49,76 pCt. As_2O_3. (Ludwig.)

Gedruckt bei Julius Sittenfeld in Berlin W.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 072841007